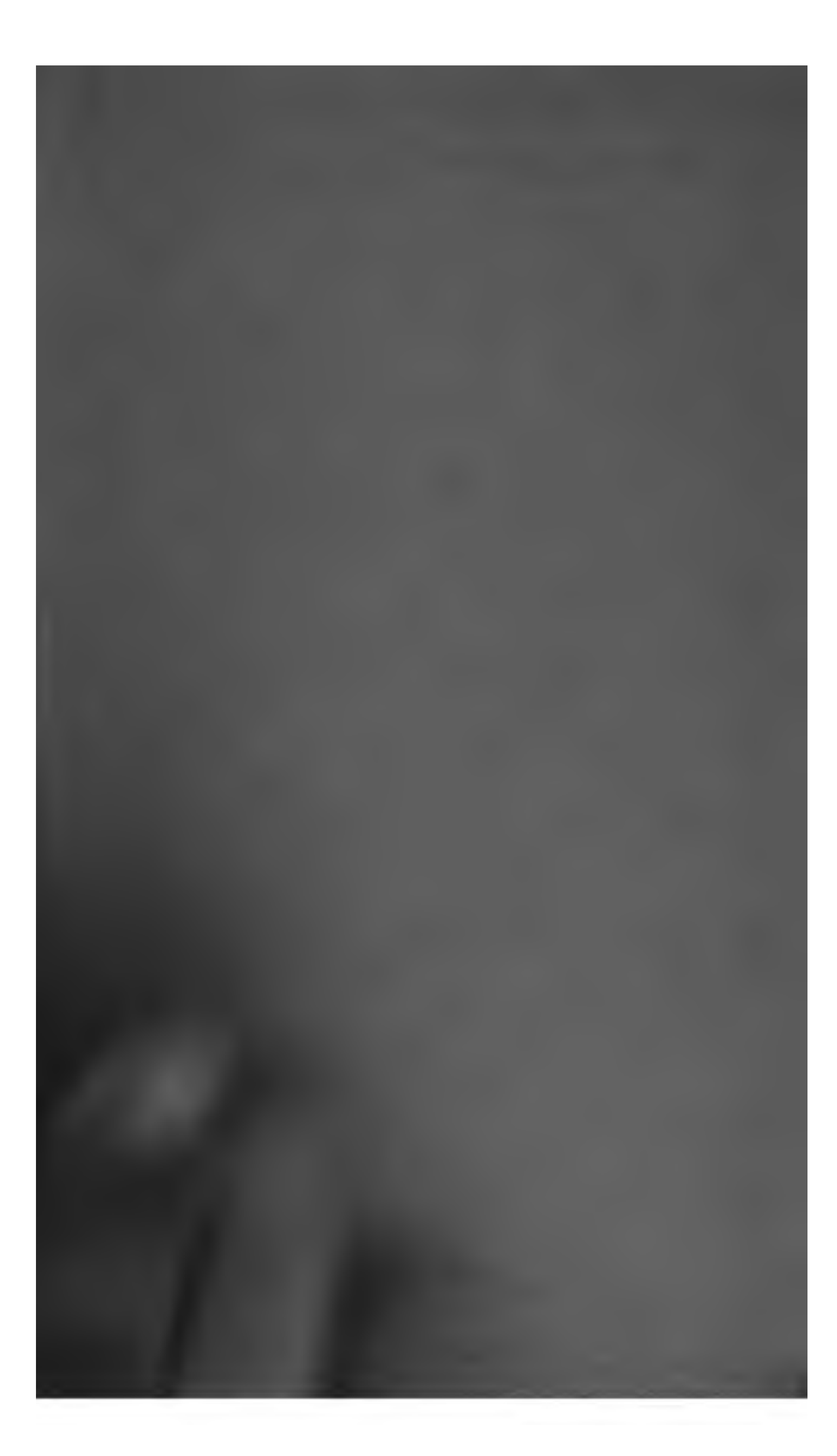
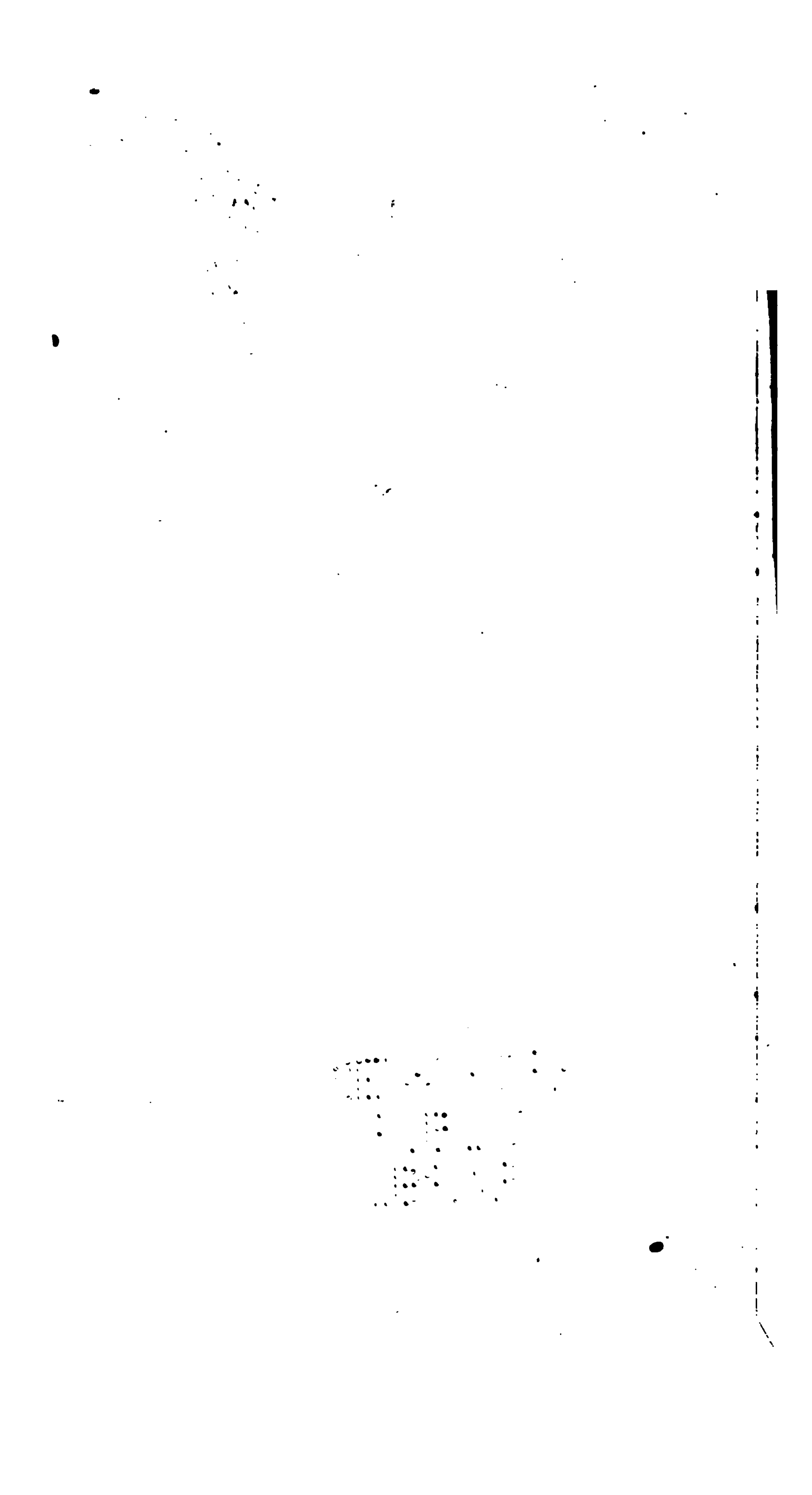

3 3433 06907051 8









JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

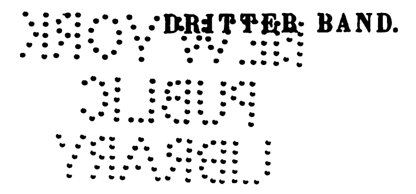
UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1862.

DRITTER BAND.



LEIPZIG 1862.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

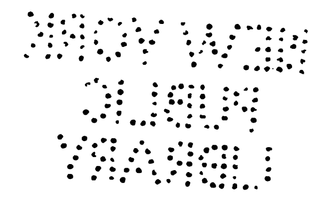
GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

87

SIEBEN UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1862.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des sieben und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes und viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Untersuchung der reifen Samen der Rosskastanie. *(Aesculus Hippocastanum).*

Von

Dr. **Friedrich Rochleder.**

(Aus d. 45. Bande d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

Seit dem Jahre 1852 habe ich mich unausgesetzt mit der Untersuchung verschiedener Theile dieses Baumes, zu verschiedenen Zeiten der Entwickelung gesammelt, beschäftigt. Meine Absicht war, Einsicht in den sogenannten Stoffwechsel zu gewinnen, da unsere Kenntnisse in diesem Kapitel als noch sehr mangelhaft bezeichnet werden müssen.

Der grossmüthigen Unterstützung der Kais. Akademie verdanke ich allein die Möglichkeit der Durchführung dieser Untersuchung.

Ich werde vorerst in ein paar Abhandlungen die Stoffe, welche ich bei dieser Untersuchung als Bestandtheile dieser Pflanze aufgefunden habe, deren Eigenschaften und Zusammensetzung, sowie die Bereitungsweise derselben bekannt machen, von ihren Verbindungen, Zersetzungen oder Spaltungen aber nur so viel angeben, als zur Feststellung ihrer Zusammensetzung erforderlich erscheint. Die Untersuchung der letzten Spaltungsproducte, das Verhalten derselben gegen oxydirende und reducirende Mittel werde ich später veröffentlichen. Die Schlüsse, welche sich in physiologischer Beziehung aus diesen Specialuntersuchungen er-

geben, werden den Gegenstand einer gesonderten Schlussabhandlung bilden.

Ich beginne hier mit der Beschreibung einiger Bestandtheile der Kotyledonen der reifen Samen.

Kotyledonen reifer Samen.

Die frischen reifen Samen wurden von der braunen Samenhaut befreit, der Embyro durch einen Schnitt entfernt, die Kotyledonen in dünne Scheiben geschnitten und sogleich in Flaschen geworfen, welche Weingeist von 35^0 B. enthielten. War eine Flasche damit gefüllt, so dass das Material eben mit Weingeist bedeckt war, so wurde sie gut verschlossen bei Seite gestellt und die Füllung einer zweiten Flasche vorgenommen. Nach mehrtägigem Stehen, unter öfterem Umschütteln, wurde der Weingeist abgegossen und durch eine neue Menge ersetzt. Es lohnt sich kaum die Operation ein drittes Mal zu wiederholen. Die vereinigten, kalt bereiteten, weingeistigen Auszüge wurden der Destillation im Wasserbade unterworfen. Da die Flüssigkeit zuletzt bedeutend schäumt, müssen verhältnissmässig sehr geräumige Destillirblasen angewendet werden, wenn das Uebersteigen vermieden werden soll. Der Weingeist von angegebener Stärke, kalt in Anwendung gebracht, lässt von dem Fette, welches die Kotyledonen enthalten, eine bedeutende Menge ungelöst. Der Auszug ist weingelb gefärbt. Der Destillationsrückstand sieht braun aus, wird aber durch Verdünnen auf das ursprüngliche Volum wieder weingelb. Der honigdicke Rückstand der Destillation, ruhig an einem warmen Orte hingestellt, sondert sich in eine sehr schwache, grünlichgelb gefärbte Schicht von Fett und eine bittersüss schmeckende, wohl dreissig Mal so starke, schwerere Schicht, die beinahe vollkommen fettfrei ist. Man kann leicht die Trennung des aufschwimmenden Fettes mechanisch bewerkstelligen. Die dann bleibende, ziemlich fettfreie Masse werde ich, um Wiederholungen zu vermeiden, stets mit dem Namen „weingeistiges Kastanienextract“ bezeichnen.

Ich beginne jetzt die Beschreibung einiger Bestand·ile, welche in diesem weingeistigen Extract enthalten . Ihre Darstellungsweise werde ich zuletzt angeben.

Ich werde die Analysen mit Zahlen bezeichnen und ebenso die Bereitungsarten, und diese Zahlen benutzen, um bei den Analysen auf die Bereitungsweise, bei den Bereitungsweisen auf die Analysen hinzudeuten. So wird, wie ich glaube, die gedrängteste Kürze mit der leichtesten Uebersichtlichkeit sich vereinigen lassen.

Fremy hat angegeben, dass in den Rosskastanien Saponin enthalten sei. Diese Angabe beruht jedoch auf einem Irrthume. Aus der Untersuchung I. wird sich ergeben, dass in den Rosskastanien kein Saponin enthalten sein kann.

Neben dem vermeintlichen Saponin fand Fremy in in den Rosskastanien einen amorphen, gelben Farbstoff und einen krystallisirten Bitterstoff. Diesen krystallisirten Körper nenne ich Argyraescin, den Körper, welchen Fremy für Saponin hielt aber Aphrodaescin. Der gelbe Farbstoff giebt bei Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure Quercetin.

Argyraescin.

Dieser Körper ist in den Kotyledonen reifer Samen in verhältnissmässig sehr geringer Menge enthalten. Etwas mehr davon enthalten die Kotyledonen zur Zeit, wenn die unreifen Samen bereits die Grösse von reifen Samen erreicht haben. Allein selbst da ist die Ausbeute eine sehr geringe. Das Argyraescin wird aus seiner Lösung in wasserfreiem Weingeist durch Aether amorph gefällt, als weisse schleimige Masse, die beim Trocknen ausserordentlich schwindet. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung, die wenig Substanz enthält, bleibt es als eine durchsichtige, dem farblosen arabischen Gummi ähnliche Masse zurück. Die Lösung in wasserfreiem Weingeist lässt, im Wasserbade verdunstet, den Körper als durchsichtigen Firniss zurück, beim raschen Verdampfen als weisse, spröde, undurchsichtige Masse. Aus wasserhaltigem Weingeist bei der Verdunstung im Wasserbade erhält man Krystalle, deren Menge sich beim Abkühlen der Flüssigkeit noch etwas vermehrt. Die Krystalle des Argyraescin sind mikroskopisch, sie erscheinen bei einer 420maligen Vergrösserung als durch-

sichtige, sechsseitige Tafeln. Diese Krystalle überziehen ein Filter, auf dem sie gesammelt werden, mit einer Haut, die das Aussehen von reinem Silber hat, davon ist der Name abgeleitet. Die Lösung in Wasser schäumt stark. Die Lösungen sind vollkommen farblos. So wie in Wasser löst sich das Argyraescin auch in mässig starker Essigsäure. Es fällt aus wässrigen Lösungen durch Zusatz von Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) nicht nieder. Alkalisches Wasser löst bedeutend mehr als andere Lösungsmittel. Eine alkalische Lösung wird beim Erwärmen zur Gallerte. Eine wässrige Lösung wird nach Zusatz von Salzsäure beim Erwärmen trüb und setzt gelatinöse Flocken ab. Das Product, welches durch die Einwirkung von Alkali entsteht, werde ich später unter dem Namen Aescinsäure beschreiben, es entsteht gleichzeitig Propionsäure. Das Product, welches bei der Einwirkung von Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) auf wässrige Lösungen von Argyraescin in der Wärme gebildet wird, soll unter dem Namen Argyraescetin später besprochen werden. Seine Bildung ist von der Bildung von Zucker begleitet. In concentrirter (englischer) Schwefelsäure löst sich das Argyraescin in der Kälte mit hell goldgelber Farbe auf. Setzt man der Lösung tropfenweise Wasser zu, wobei sie sich erhitzt, so wird die Lösung blutroth. Diese rothe Lösung lässt auf Zusatz von viel Wasser graugrün gefärbte Flocken fallen. Zugleich bemerkt man den Geruch der fetten Säure. Wird Argyraescin mit Alkali in Aescinsäure umgewandelt und diese in Alkohol gelöst, oder auch die alkoholische Lösung des Argyraescin geradezu in Anwendung gebracht, so lässt sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die heisse Lösung eine Veränderung, die dabei vorgeht, leicht wahrnehmen. Die Flüssigkeit färbt sich erst gelb, später aber wird sie roth im durchfallenden Lichte und zeigt eine starke, grüne Fluorescenz. Auf die dabei gebildeten Producte komme ich später zurück. Das Argyraescin schmilzt auf dem Platinblech zu einer blassgelblichen, beim Erkalten amorph bleibenden Masse die beim Erhitzen sich unter Verbreitung eines weihrauchartigen Geruchs aufbläht, mit leuchtender, stark russen-

Flamme brennt und eine Kohle zurücklässt, welche

langsam, ohne Rückstand zu lassen, verbrennt. In diesem Verhalten zeigt das Argyraescin eine grosse Aehnlichkeit mit dem Chinovin und der Chinovasäure, dem Caïncin, Caïncetin, Saponin und Sapogenin.

Die Darstellungsweise des Argyraescin findet sich bei den Methoden V, VII, VIII, IX, X, XI, XIII und XIV beschrieben.

Das Argyraescin im krystallisirten Zustande wurde von Kavalier analysirt*).

I.	0,2996	gaben	0,6290	Kohlensäure	und 0,2080	Wasser.
II.	0,3310	„	0,6960	„	„ 0,2372	„

Krystallisirtes Argyraescin von einer zweiten Darstellung herstammend fand Kavalier zusammengesetzt, wie folgt:

III.	0,1962	gaben	0,4135	Kohlensäure	und 0,146	Wasser.
IV.	0,2388	„	0,5035	„	„ 0,174	„
V.	0,2247	„	0,4735	„	„ 0,162	„

Krystallisirtes Argyraescin von einer dritten Darstellung analysirte ebenfalls Kavalier.

VI.	0,3010	gaben	0,6315	Kohlensäure	und 0,2140	Wasser.
VII.	0,2995	„	0,6290	„	„ 0,2145	„

Amorphes Argyraescin fand Kavalier ebenso zusammengesetzt.

VIII.	0,38	gaben	0,8002	Kohlensäure	und 0,2702	Wasser.
IX.	0,23	„	0,4835	„	„ 0,1644	„

*) Alle Analysen, welche Herr Kavalier ausgeführt, wurden mit chromsaurem Bleioxyd und einer Lage von Kupferoxyd im vorderen Theile der Röhre gemacht. Ebenso die Analysen, welche Dr. R. Schwarz ausgeführt hat. Das Trocknen der Substanzen zu den Analysen von Herrn Kavalier und Dr. Schwarz geschah, wo nicht die Trocknungsmethode besonders angegeben ist, mit dem von mir in den Sitzungsberichten der Kais. Akademie (Bd. XVI, p. 3, Aprilheft des Jahrg. 1855) beschriebenen Apparate bei einer Temperatur des Oelbades von 100° C. Die Analysen, welche ich selbst gemacht habe, sind mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas in Schiffchen gemacht, und die Substanzen wurden entweder in einem Strom von Luft, oder wo nöthig von Kohlensäure in dem Apparate getrocknet, den ich in der Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius (1. Jahrg., 1. Heft, p. 21) beschrieben habe.

Auf 100 Theile berechnet entsprechen diese Zahlen folgender zu rechtfertigenden Zusammensetzung:

			Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
C	108	= 648	57,50	57,26	57,35	57,48	57,50
H	87	= 87	7,72	7,71	7,96	8,27	8,10
O	49	= 392	34,78	35,03	34,69	34,25	34,40
Atomg.		= 1127	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

			V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	108	= 648	57,47	57,22	57,28	57,43	57,33
H	87	= 87	8,40	7,90	7,96	7,90	7,94
O	49	= 392	34,13	34,88	34,76	34,67	34,73
Atomg.		= 1127	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ich habe krystallisirtes Argyraescin bei 130° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet, zur Analyse verwendet und folgende Zusammensetzung gefunden:

X. 0,1800 gaben 0,3817 Kohlensäure und 0,1271 Wasser.
XI. 0,4163 „ 0,8826 „ „ 0,2883 „

			Berechnet.	X.	XI.
C	108	= 648	57,96	57,83	57,82
H	86	= 86	7,69	7,84	7,70
O	48	= 384	34,35	34,33	34,48
Atomgew.		= 1118	100,00	100,00	100,00

Herr Dr. R. Schwarz hat amorphes Argyraescin analysirt, welches bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im Vacuo von mir getrocknet worden war. Da durch Versehen die Substanz warm gemischt worden war, so ist nur der Kohlenstoff dieser Analysen für diesen Grad von Trockenheit brauchbar.

XII. 0,3315 gaben 0,6873 Kohlensäure und
XIII. 0,3020 „ 0,6256 „ oder in 100 Th.
folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.	XII.	XIII.
C	108	= 648	56,59	56,54	56,50
H	89	= 89	7,77		
O	51	= 408	35,64		
Atomgew.		= 1145	100,00		

Das Argyraescin spaltet sich durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in wässriger Lösung bei höherer Temperatur in Zucker und einen weissen, amorphen, harzartigen Körper. Bei Anwendung von Salzsäure, die der Schwefelsäure vorzuziehen ist, und einer Temperatur von 100° C. ist eine Zeit von 6—8 Stunden zur Spal- erforderlich. Wendet man statt wässriger Salzsäure

Salzsäuregas an und eine alkoholische Lösung des Argyraescin, so ist eine viel kürzere Einwirkung hinreichend. Man muss hier im Gegentheil eine zu lange dauernde Einwirkung vermeiden, weil leicht eine andere, tiefer greifende Spaltung Platz greifen könnte. Die farblose, alkoholische Lösung des Argyraescin wird durch Salzsäuregas gelb gefärbt und erwärmt sich. Setzt man der Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction und Erkalten Wasser zu, so erhält man einen flockigen, sehr blassgelblichen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wird. Von Neuem in Alkohol gelöst, wird dieser Körper mit Wasser partiell ausgefällt. Die ersten Portionen sind gelblich und werden beseitigt, die späteren Fällungen sind weiss und werden gesammelt. Mit Wasser gewaschen und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, stellt diese Substanz ein weisses, amorphes, beim Reiben elektrisch werdendes, kreideähnliches Pulver dar. Es ist leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich, schmilzt erhitzt wie ein Harz zu einer dicken, öligen, schwach gelblichen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen braun wird, denselben weihrauchartigen Geruch ausstösst, wie das Argyraescin, und mit helleuchtender, russender Flamme verbrennt.

Ich habe diese Substanz aus reinem Argyraescin in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas dargestellt und einen Theil bei 100° C., einen anderen Theil bei 120° C. in einem Kohlensäurestrom getrocknet, analysirt. Ich fand folgende Zusammensetzung für das Argyraescetin:

XIV. 0,4051 bei 100° C. getrocknet gaben 0,9876 Kohlensäure und 0,3021 Wasser.

XV. 0,2893 bei 120° C. getrocknet gaben 0,7052 Kohlensäure und 0,2124 Wasser.

	Berechnet.	XIV.	XV.
C 84 = 504	66,49	66,49	66,48
H 62 = 62	8,18	8,29	8,16
O 24 = 192	25,33	25,22	25,36
Atomgew. = 758	100,00	100,00	100,00

$$C_{108}H_{86}O_{48} = C_{84}H_{62}O_{24} + 2[C_{12}H_{12}O_{12}].$$

Argyraescin. Argyraescetin.

Die Richtigkeit dieser Formulirung ergiebt sich aus den beiden folgenden Bestimmungen der Zuckermengen, welche bei der Zersetzung des Argyraescins gebildet werden, nach der Methode von Fehling. Ich habe die Zuckermenge, welche das krystallisirte Argyraescin liefert, mit Herrn Kavalier, die Menge, welche das amorphe Argyraescin liefert, mit Dr. R. Schwarz bestimmt.

2,3935 krystallisirtes Argyraescin von der Zusammensetzung $C_{108}H_{87}O_{49}$ wurden durch Salzsäure zerlegt. Die Menge der Flüssigkeit nach Entfernung des Argyraescetins betrug 490 C.C., die alkalisch gemacht, bis auf 864 C.C. verdünnt wurde. Im Durchschnitte von 8 Bestimmungen waren in 28,4 C.C. Flüssigkeit 0,025 Zucker (= $C_{12}H_{12}O_{12}$) enthalten, oder in der ganzen Flüssigkeitsmenge 0,76056 Zucker. 100 Theile Argyraescin gaben mithin 31,776 Zucker. Auf 1($C_{108}H_{87}O_{49}$) und 2($C_{12}H_{12}O_{12}$) berechnen sich 31,943 p.C. Zucker.

Das bei dieser Zersetzung gebildete Argyraescetin hat Herr Kavalier mit folgendem Resultate analysirt:

XVI. 0,3155 gaben 0,7401 Kohlensäure und 0,246 Wasser oder in 100 Theilen:

		Berechnet.	XVI.
C	84 = 524	64,20	63,98
H	65 = 65	8,28	8,66
O	27 = 216	27,52	27,36
	785	100,00	100,00

Mit Dr. R. Schwarz habe ich amorphes Argyraescin (siehe Analyse desselben XII und XIII) in derselben Weise zersetzt und die Menge des Zuckers nach der Methode von Fehling bestimmt. 4,5848 amorphes Argyraescin gaben 1193,3 C.C. einer Flüssigkeit, von der 20,5—21,0 C.C. 0,025 Zucker (= $C_{12}H_{12}O_{12}$) enthielten. Somit gaben 4,5828 Argyraescin 1,4414 Zucker oder 31,43 p.C. Auf $C_{108}H_{89}O_{51}$ und 2($C_{12}H_{12}O_{12}$) berechnen sich 31,44 p.C. Zucker.

Das dabei gebildete Argyraescetin hat Schwarz (nach dem Trocknen im Vacuo über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur) analysirt:

XVII.	0,2321 gaben	0,5210 Kohlensäure und	0,1776 Wasser,
XVIII.	0,2923 „	0,6550 „	„ 0,2223 „
XIX.	0,1604 „	0,3612 „	„ 0,1232 „

oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	XVII.	XVIII.	XIX.
C 84 = 504	61,39	61,22	61,11	61,42
H 69 = 69	8,41	8,50	8,45	8,53
O 31 = 248	30,20	30,28	30,44	30,05
821	100,00	100,00	100,00	100,00

Wird Argyraescin mit Kalilauge übergossen, so löst es sich darin, ohne Mithülfe einer höheren Temperatur auf. Die Lösung ist farblos. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Flüssigkeit bald dickflüssig, zähe und gesteht dann zu einer farblosen, durchsichtigen, glasartigen Gallerte, die bei fortgesetztem Erwärmen wieder dünnflüssig wird. Zusatz von Wasser, dem etwas Schwefelsäure beigemengt ist, bewirkt die Fällung weisser, voluminöser Flocken. Die Flüssigkeit hat einen schwachen, aber deutlich wahrnehmbaren Geruch, ähnlich dem von *Siliqua dulcis*. Sie giebt bei der Destillation ein saures Destillat, enthält also eine flüchtige Säure. Bei der Einwirkung des Kali hat sich das Argyraescin gespalten in Propionsäure und einen zweiten Körper. Je nach der längeren oder kürzeren Dauer der Einwirkung des Alkali ist die Menge der gebildeten Propionsäure und die Zusammensetzung des dabei gebildeten zweiten Spaltungsproductes verschieden. Wird die Einwirkung einer concentrirten Lauge durch 6—8 Stunden unterhalten, so entsteht neben propionsaurem Kali das Kalisalz einer Säure, die ich *Aescinsäure* nenne. Es werden zwei Aequivalente propionsaures auf ein Aequivalent aescinsaures Salz gebildet.

Wird die Einwirkung einer schwächeren Lauge nur kurze Zeit unterhalten, so bildet sich neben einem Aequivalent von propionsaurem Kali ein Aequivalent von einer Säure, die durch erneute Behandlung mit Alkali in ein Aequivalent propionsaures und ein Aequivalent aescinsaures Kali zerfällt. Folgendes Schema versinnlicht diese Spaltungen:

$$C_{108}H_{86}O_{48} + 2HO = C_{102}H_{82}O_{46} + C_6H_6O_4.$$
Argyraescin. Propionsäure.

$$C_{108}H_{86}O_{48} + 6HO = C_{96}H_{80}O_{46} + 2(C_6H_6O_4).$$
Argyraescin. Aescinsäure. Propionsäure.

$$C_{102}H_{82}O_{46} + 4HO = C_{96}H_{80}O_{46} + C_6H_6O_4.$$
Aescinsäure. Propionsäure.

Ich löste Argyraescin in Kalilauge von 1,27 spec. Gew. in einer Silberschale und erwärmte so lange im Wasserbade, bis die anfangs entstandene Gallerte wieder flüssig wurde, setzte dann etwas Alkohol zu und liess erkalten. Die ganze Flüssigkeit erstarrte zu einem Brei von feinen, weissen Krystallen. Dieser Brei wurde auf ein Filter von feinster Leinwand gebracht und nach dem Abtropfen der Mutterlauge zwischen mehrfach zusammengelegtem Löschpapier, welches öfters erneuert wurde, gepresst. Die ausgepresste Salzmasse wurde in heissem Weingeist gelöst. Aus dieser Lösung setzte sich nach dem Erkalten das Kalisalz in weissen mikroskopischen Krystallen ab.

Sie wurden auf einem Filter gesammelt, nach dem Abtropfen durch Pressen zwischen Löschpapier von der Mutterlauge befreit und die blendend weisse, seidenglänzende Salzmasse in wasserreichem Weingeist mit Hülfe von Wärme gelöst. Der Lösung wurde eine wässrige, mit etwas Weingeist versetzte Chlorbaryumlösung zugesetzt. Der dicke, weisse Niederschlag wurde mit der Flüssigkeit in der er entstanden ist, im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Barytsalz wurde auf dem Filter mit Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht. Das rein weisse, leicht zerreibliche Pulver wurde bei 115° C. in einem Strom von Luft getrocknet, von mir analysirt.

XX. 0,5375 gaben 0,8192 Kohlensäure und 0,2882 Wasser und liessen 0,1527 kohlensauren Baryt.

XXI. 0,2996 gaben 0,1655 Wasser und liessen 0,0851 kohlensauren Baryt.

XXII. 0,2889 gaben 0,4432 Kohlensäure und 0,1554 Wasser und liessen 0,0815 kohlensauren Baryt.

XXIII. 0,1172 gaben 0,0392 schwefelsauren Baryt, der auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.	XX.	XXI.	XXII.	XXIII.
C 102	=	612	43,58	43,30	—	43,56	—
H 86	=	86	6,12	5,96	6,14	5,98	—
O 50	=	400	28,48	28,67	—	28,54	—
4BaO	=	306,4	21,82	22,07	—	21,92	21,97
Atomg.	=	1404,4	100,00	100,00	—	100,00	—

Dieser Körper findet sich fertig gebildet in den Kotyledonen vor. Ich gebe hier die Analyse eines solchen Productes. Die Art seiner Darstellung findet sich sub Nr. XI angegeben. Die Substanz war bei 130° C. getrocknet worden:

XXIV. 0,2733 gaben 0.5780 Kohlensäure und 0,1942 Wasser.
XXV. 0,3263 „ 0,6882 „ „ 0,2312 „

Auf 100 Theile berechnet entsprechen diese Zahlen folgender Zusammensetzung:

			Berechnet.	XXIV.	XXV.
C 102	=	612	57,63	57,68	57,52
H 82	=	82	7,72	7,89	7,87
O 46	=	368	34,65	34,43	34,61
Atomgew.	=	1062	100,00	100,00	100,00

Eine Portion dieses Körpers von einer anderen Bereitung (sub Nr. XIV) gab bei 130° C. getrocknet folgende Zusammensetzung:

XXVI. 0,2917 gaben 0,6249 Kohlensäure und 0,2005 Wasser, oder in 100 Theilen:

			Berechnet.	XXVI.
C 102	=	612	58,62	58,43
H 80	=	80	7,66	7,64
O 44	=	352	33,72	33,93
Atomgew.	=	1044	100,00	100,00

Bemerkt wurde schon oben, dass dieser Körper durch den Einfluss der Alkalien bei höherer Temperatur noch ein Aequivalent Propionsäure liefert und dabei in Aescinsäure übergeht. Auf die Aescinsäure komme ich später zurück.

Die Propionsäure entsteht, wie sich aus der Zusammensetzung des Argyraescin ergiebt, in sehr geringer Menge. Wenn man Argyraescin mit Kalilauge behandelt hat und versetzt die Masse mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt, so ist in dem Filtrat die Propionsäure enthalten. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit bekommt man ein Destillat von schwachem Geruch, das mit Baryt gesättigt und

im Wasserbade verdunstet wird. Man löst den Rückstand noch einmal in Wasser, filtrirt von dem kohlensauren Baryt ab und engt die Flüssigkeit nochmals im Wasserbade ein. Ich habe nie reinen propionsauren Baryt erhalten. Er war stets gemengt mit Spuren von Ameisensäure einerseits, und Buttersäure andererseits.

XXVII. Es gaben 0,800 propionsauren Baryts aus Argyraescin dargestellt 0,6302 Kohlensäure und liessen kohlensauren Baryt im Schiffchen zurück. 0,4172 gaben geglüht im Platintiegel 0,2838 kohlensauren Baryt, oder auf 100 Theile berechnet:

		Berechnet.	XXVII.
C_6	= 36	25,42	25,62
H_5	= 5	—	—
O_3	= 24	—	—
BaO	= 76,6	54,09	52,85
	141,6		

Das Barytsalz war, diesen Zahlen nach, nicht rein. Es wurde einmal aus Argyraescin etwas mehr Buttersäure erhalten, so dass ihr Barytsalz dargestellt werden konnte. 0,2409 gaben Herrn Kavalier 0,1801 schwefelsauren Baryt = 49,11 p.C. Baryt.

Ein anderes Mal gab das Gemisch von beiden Barytsalzen, aus Argyraescin dargestellt, folgenden Barytgehalt: 0,5669 gaben 0,2958 schwefelsauren Baryt oder 52,17 p.C. Baryt.

Aphrodaescin.

Mit diesem Namen bezeichne ich den Körper, den Fremy für Saponin gehalten hat. Er ist in den Kotyledonen in grösserer Menge enthalten als das Argyraescin. Sein Name ist von der Eigenschaft hergeleitet, die dieser Körper im hohen Grade besitzt, in Wasser gelöst, dieses ausserordentlich stark schäumen zu machen. Die Methoden das Aphrodaescin darzustellen, finden sich bei den Untersuchungsmethoden X, XI, XIII und XIV.

Das Aphrodaescin ist amorph, farblos, in Wasser leicht löslich, sein Staub erregt heftiges Niessen. Seine wässrige Lösung, beim Schütteln stark schäumend, wenn die Menge der gelösten Substanz auch noch so gering ist, wird durch

XXVIII. 0,2437 gaben 0,5150 Kohlensäure und 0,1743 Wasser oder in 100 Theilen:

		Berechnet.	XXVIII.
C	104 = 624	57,51	57,64
H	85 = 85	7,83	7,95
O	47 = 376	34,66	34,41
	1085	100,00	100,00

Durch Behandeln mit Kali, Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Destilliren des Filtrates wurde die Buttersäure aus einer Portion dieser Substanz dargestellt. Das Barytsalz der Buttersäure gab in Folge eines ganz geringen Gehaltes von einer niedriger zusammengesetzten fetten Säure 50,06 p.C. Baryt, statt 49,2 p.C. — (0,2926 gaben 0,223 schwefelsauren Baryt.) Die Analyse des aescinsauren Kali, welches neben dem buttersauren Salze entstanden war, wird weiter unten mitgetheilt (s. Analysen Nr. LIX, LX).

Eine Barytverbindung des Aphrodaescin (s. Darstellung unter Nr. XI) gab mir bei der Analyse bei 100° C. im Luftstrome getrocknet folgende Zahlen:

XXIX. 0,4512 gaben 0,8604 Kohlensäure und 0,2968 Wasser und liessen 0,0380 kohlensauren Baryt.

XXX. 0,3572 gaben 0,6798 Kohlensäure und 0,2333 Wasser und liessen 0,0304 kohlensauren Baryt.

		Berechnet.	XXIX.	XXX.
C	104 = 624	52,50	52,52	52,41
H	88 = 88	7,40	7,31	7,26
O	50 = 400	33,66	33,63	33,72
1BaO	= 76,6	6,44	6,54	6,61
	1188,6	100,00	100,00	100,00

Eine andere Barytverbindung des Aphrodaescin (s. Bereitung unter Nr. XIV) gab folgende Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 130° C. im Luftstrome.

XXXI. 0,3426 des in Weingeist gelösten Salzes gaben 0,6786 Kohlensäure und 0,221 Wasser, und 0,1964 gaben 0,0192 schwefelsauren Baryt.

XXXII. 0,4193 des nicht in Weingeist von 40° B. gelösten Salzes gaben 0,829 Kohlensäure und 0,2705 Wasser, 0,4040 gaben 0,0395 schwefelsauren Baryt.

Aescinsäure.

Die Aescinsäure ist in kleiner Menge in den Kotyledonen fertig gebildet enthalten.

Aescinsäure, fertig in den Kotyledonen gebildet (s. Bereitung Nr. I) fand Dr. R. Schwarz zusammengesetzt, wie folgende Zahlen zeigen:

XXXVI. 0,3105 gaben 0,622 Kohlensäure und 0,2295 Wasser.

0,2295 gaben 0,002 unverbrennlichen Rückstand.

XXXVII. 0,3772 Aescinsäure (s. Bereitung Nr. XIII) gaben mir bei 115° C. im Luftstrom getrocknet 0,7643 Kohlensäure und 0,2624 Wasser.

XXXVIII. 0,3498 von derselben Substanz gaben 0,7110 Kohlensäure und 0,2474 Wasser oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	XXXVII.	XXXVIII.	XXXVI.
C 96 = 576	55,28	55,26	55,43	55,18
H 82 = 82	7,87	7,73	7,86	8,29
O 48 = 384	36,85	37,01	36,71	36,53
Atomgew. = 1042	100,00	100,00	100,00	100,00

Aescinsäure aus aescinsaurem Kali abgeschieden, dessen Analysen unter LIII, LIV, LVI, LVII und LVIII mitgetheilt sind, hat Herr Kavalier analysirt.

XXXIX. 0,3287 gaben 0,6795 Kohlensäure und 0,2375 Wasser.

XL. 0,3002 gaben 0,6207 Kohlensäure und 0,2185 Wasser.

XLI. 0,5057 Aescinsäure, aus der Portion Aescinsäure, deren Analyse unter XLIV folgt, durch wiederholtes Behandeln mit Kali und Abscheiden mit einer Säure dargestellt, gaben mir bei 115° C. getrocknet im Luftstrom 1,0429 Kohlensäure und 0,3539 Wasser.

XLII. 0,2809 Aescinsäure (s. Bereitung Nr. XII) im Vacuo bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet gaben mir 0,5782 Kohlensäure und 0,2091 Wasser.

XLIII. 0,3109 von derselben Substanz gaben 0,2287 Wasser.

Diese Analysen entsprechen folgender procentischen Zusammensetzung:

		Ber.	XXXIX.	XL.	XLI.	XLII.	XLIII.
C 96 =	576	56,25	56,38	56,39	56,24	56,14	—
H 80 =	80	7,81	8,02	8,09	7,78	8,27	8,17
O 46 =	368	35,94	35,60	35,52	35,98	35,59	—
Atomg. =	1024	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	—

Noch um 1 Aequivalent Wasser ärmer wurde die Aescinsäure bei folgenden Analysen gefunden:

XLIV. 0,3449 Aescinsäure bei 115° C. im Luftstrome getrocknet (s. Bereitung der Säure Nr. XIII) gaben mir 0,7152 Kohlensäure und 0,2421 Wasser.

XLV. Aescinsäure (s. deren Bereitung unter Nr. VII) wurde von Kavalier analysirt. 0,4194 gaben 0,8723 Kohlensäure und 0,3033 Wasser.

XLVI. 0,3697 von derselben Portion gaben 0,7694 Kohlensäure und 0,2168 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

		Ber.	XLIV.	XLV.	XLVI.
C 96 =	576	56,75	56,55	57,72	56,76
H 79 =	79	7,78	7,80	8,04	7,87
O 45 =	360	35,47	35,65	35,24	35,37
Atomg. =	1015	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Aescinsäure giebt mit Kali ein weisses, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirtes, in Wasser schwer lösliches Salz, welches zur Darstellung der Säure benützt wird.

Die Aescinsäure aus einer weingeistigen Lösung durch Wasser oder aus einer alkalischen, wässrigen Lösung durch Säuren gefällt, stellt eine durchscheinende, gelatinöse Masse dar. Beim Verdunsten ihrer Lösung in wasserreichem Weingeist bleibt sie als farblose, spröde, leicht zu einem weissen Pulver zerreibliche Masse zurück. In beiden Fällen erhält man sie amorph, ebenso durch Fällen einer alkoholischen Lösung durch Aether. Wird die amorphe, bei 100° C. getrocknete Säure mit Weingeist von 40° B. in einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge gekocht, und dieses Auskochen öfters wiederholt, so verwandelt sich der nicht gelöste Theil in ein Krystallmehl. Der zum Auskochen verwendete Weingeist lässt beim Erkalten nichts fallen, aber im Wasserbade verdunstet lässt er einen Antheil Säure als weisses Krystallpulver fallen, wenn etwa die Hälfte der Flüssigkeit verdunstet ist. Die Analyse XLIX wurde mit einer krystallisirten Säure ausgeführt, welche beim Aus-

kochen amorpher Säure ungelöst geblieben war. Die Analyse XLII war mit einer Säure angestellt, die sich aus der weingeistigen Abkochung als Krystallmehl beim Verdunsten abgeschieden hatte. Zur Analyse XLVIII hatte eine Säure gedient, die amorph war und in die krystallisirte Modification übergeführt wurde, von welcher die Analysen XLII und XLIX die Zusammensetzung angeben:

Die amorphe Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirte Modification, aber die amorphe Säure ist in Weingeist vor dem Trocknen leicht löslich. Auch das Kalisalz der Säure verliert durch Trocknen (selbst bei gewöhnlicher Temperatur) seine leichte Löslichkeit in warmem Weingeist. — Durch Erhitzen der Aescinsäure in einem Strom von Kohlensäuregas auf 130° C. verliert die Aescinsäure noch etwas Wasser. Die Menge beträgt auf 2 Aequivalente Säure 1 Aequivalent Wasser. Einer höheren Temperatur die Säure auszusetzen habe ich unterlassen, weil sich die Farbe änderte und in Gelb überzugehen anfing, wenn eine höhere Temperatur einwirkte.

XLVII. 0,2876 aus Argyraescin dargestellte Säure gab bei 130° C. getrocknet 0,6006 Kohlens. und 0,2075 Wasser.

XLVIII. 0,2315 von amorpher Säure gab bei 130° C. getrocknet 0,483 Kohlensäure und 0,1669 Wasser.

XLIX. 0,2750 von krystallisirter Säure gab bei 130° C. getrocknet 0,5735 Kohlensäure und 0,1968 Wasser.

In 100 Theilen entsprechen diese Zahlen folgender Zusammensetzung:

		Ber.	XLVII.	XLVIII.	XLIX.
C	192 = 1152	57,00	56,95	56,90	56,88
H	157 = 157	7,77	8,02	8,01	7,95
O	89 = 712	35,23	35,03	35,09	35,17
	2021	100,00	100,00	100,00	100,00

$$C_{192}H_{157}O_{89} = C_{96}H_{80}O_{46} + C_{96}H_{77}O_{43}$$

oder

$$C_{96}H_{79}O_{45} + C_{96}H_{78}O_{44}.$$

Ich lasse hier einige Analysen von aescinsauren Salzen folgen, welche die oben gegebene Zusammensetzung der Aescinsäure bestätigen.

Kalisalz der Säureportion, deren Analysen unter XLII (im Vacuo bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet) und unter XLIX (bei 130° C. getrocknet) mitgetheilt sind.

L. 0,1206 bei 117° C. im Luftstrome getrocknet gaben 0,2381 Kohlensäure und 0,0846 Wasser.

LI. 0,3211 bei 117° C. im Luftstrome getrocknet gaben 0,2100 Wasser.

0,1113 bei 117° C. im Luftstrome getrocknet gaben 0,0105 schwefelsaures Kali.

			Ber.	L.	LI.
C	96 =	576	53,78	53,84	—
H	80 =	80	7,47	7,79	7,30
O	46 =	368	34,35	33,68	—
1KO	=	47,1	4,40	4,69	—
Atomgew.	=	1071,1	100,00	100,00	—

Barytsalz aus dem vorhergehenden Kalisalz durch Zersetzung mit Chlorbaryum erhalten und bei 128° C. getrocknet.

LII. 0,2031 gaben 0,3576 Kohlensäure und 0,128 Wasser und liessen 0,0325 kohlensauren Baryt.

0,2345 gaben 0,0457 schwefelsauren Baryt.

			Ber.	LII.
C	96 =	576	48,93	48,99
H	80 =	80	6,80	7,00
O	46 =	368	31,26	31,21
2BaO	=	153,2	13,01	12,80
Atomgew.	=	1177,2	100,00	100,00

Kavalier hat aescinsaures Kali analysirt, welches ich aus einem Gemenge von Argyraescin und Aphrodaescin dargestellt hatte (s. Bereitung Nr. VI).

LIII. 0,2141 gaben 0,4186 Kohlensäure und 0,1493 Wasser.

0,4540 gaben 0,0375 schwefelsaures Kali.

LIV. 0,3043 gaben 0,5945 Kohlensäure und 0,2063 Wasser.

0,2840 gaben 0,0245 schwefelsaures Kali.

			Ber.	LIII.	LIV.	LV.
C	96 =	576	53,33	53,32	53,28	53,32
H	81 =	81	7,50	7,75	7,53	7,51
O	47 =	376	34,81	34,46	34,53	
1KO	=	47,1	4,36	4,47	4,66	
Atomg.	=	1080,1	100,00	100,60	100,00	

Ein amorphes, etwas Kalk enthaltendes Kalisalz (s. dessen Bereitung Nr. V) hat Herr Kavalier analysirt.

LV. 0,3396 gaben 0,664 Kohlensäure und 0,2295 Wasser.

Bei lange fortgesetztem Trocknen entlässt das Kalisalz noch ein Aequivalent Wasser. Kavalier fand dann folgende Zusammensetzung dieses Salzes.

LVI. 0,2718 gaben 0,4287 Kohlensäure und 0,1535 Wasser.

			Ber.	LVI.
C	96 =	576	53,78	53,68
H	80 =	80	7,47	7,83
O	46 =	368	—	—
1KO	=	47,1	—	—
		1071,1		

Bei 110⁰ C. im Vacuo getrocknet verlor dieses Salz noch ein Aequivalent Wasser. Kavalier fand die Zusammensetzung dieses Salzes dann wie folgt:

LVII. 0,2030 gaben 0,4035 Kohlensäure und 0,1382 Wasser.

LVIII. 0,2169 gaben 0,4301 Kohlensäure und 0,1522 Wasser.

0,2006 gaben 0,0165 schwefelsaures Kali.

			Ber.	LVII.	LVIII.
C	96 =	576	54,23	54,21	54,08
H	79 =	79	7,44	7,56	7,79
O	45 =	360	33,90	33,78	33,68
1KO	=	47,1	4,43	4,45	4,45
		1062,1	100,00	100,00	100,00

Aus reinem Aphrodaescin dargestelltes Kalisalz habe ich, bei 120⁰ C. im Luftstrome getrocknet, analysirt und folgende Zusammensetzung gsfunden (siehe Analyse des Aphrodaescins XXVIII).

LIX. 0,3692 gaben 0,7378 Kohlensäure und 0,2515 Wasser.

LX. 0,3276 gaben 0,6547 Kohlensäure und 0,2244 Wasser.

0,1958 gaben 0,0158 schwefelsaures Kali.

Ein Kalisalz aus einem Gemische von Argyraescin und Aphrodaescin von mir dargestellt (s. Bereitung Nr. II), hat *Dr. R.* Schwarz analysirt.

LXI. 0,3140 gaben 0,6265 Kohlensäure und 0,215 Wasser.

0,2790 gaben 0,0190 kohlensaures Kali.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

			Ber.	LIX.	LX.	LXI.
C	96	= 576	54,70	54,50	54,50	54,41
H	78	= 78	7,41	7,57	7,61	7,61
O	44	= 352	33,42	33,57	33,53	33,34
1KO		= 47,1	4,47	4,36	4,36	4,64
		1053,1	100,00	100,00	100,00	100,00

Durch Eindampfen einer Lösung von reinem Argyraescin mit Kalilauge bei Ausschluss der Kohlensäure der Luft und Behandeln mit Weingeist von 40° B. wurde von mir ein amorphes Kalisalz erhalten, welches Hr. Kavalier mit folgendem Resultate analysirte.

LXII. 0,3063 gaben 0,592 Kohlensäure und 0,2066 Wasser.

0,1848 gaben 0,023 schwefelsaures Kali.

			Ber.	LXII.
C	192	= 1152	52,84	52,71
H	159	= 159	7,29	7,49
O	91	= 728	33,39	33,07
3KO		= 141,3	6,48	6,73
		2180,3	100,00	100,00

Ein weisses, amorphes, etwas gelatinöses Bleisalz erhielt ich durch Fällen einer Kalisalzlösung durch Bleizucker. Beide Salze waren in sehr wasserhaltigem Weingeist gelöst. Die gemischten Lösungen wurden ausserdem mit Wasser versetzt. Das Salz wurde von Kavalier analysirt.

LXIII. 0,2382 gaben 0,3595 Kohlensäure und 0,1263 Wasser.

0,2054 gaben 0,0540 Bleioxyd.

			Ber.	LXIII.
C	288	= 1728	41,25	41,16
H	240	= 240	5,73	5,89
O	138	= 1104	26,35	26,66
10PbO		= 1117,4	26,67	26,29
		4189,4	100,00	100,00

Wenn Argyraescin, Aphrodaescin oder Aescinsä[illegible] mit Salzsäure und Wasser in der Wärme behandelt [illegible] den, so treten aus einem Aequivalente dieser Körper [illegible]

Aequivalente von Zucker aus. Die Aescinsäure spaltet sich nach folgendem Schema:

$$\underset{\text{Aescinsäure.}}{C_{96}H_{80}O_{46}} + 2HO = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{84}H_{70}O_{28}$$

$$\underset{\text{Aescinsäure.}}{C_{96}H_{80}O_{46}} + 6HO = 2(C_{12}H_{12}O_{12}) + \underset{\text{Telaescin.}}{C_{72}H_{62}O_{28}}$$

Durch Behandeln von krystallisirtem aescinsauren Kali mit schwacher Salzsäure im Wasserbade durch 6 Stunden erhielt ich das intermediäre Spaltungsproduct, *Telaescin*, welches Herr Kavalier analysirte.

LXIV. 0,2598 gaben 0,5578 Kohlensäure und 0,1944 Wasser oder in 100 Theilen:

		Ber.	LXIV.
C	84 = 504	58,47	58,55
H	70 = 70	8,12	8,31
O	36 = 288	33,41	33,14
Amtomg.	= 862	100,00	100,00

Ein solches Spaltungsproduct (siehe dessen Bereitung Nr. IV) wurde im Vacuo getrocknet, von Dr. R. Schwarz analysirt.

LXV. 0,321 gaben 0,6595 Kohlensäure und 0,2405 Wasser. 0,412 gaben 0,001 Asche.

LXVI. 0,483 gaben 0,9970 Kohlensäure und 0,3490 Wasser. (Aschenfrei.)

		Ber.	LXV.	LXVI.
C	84 = 504	56,12	56,16	56,29
H	74 = 74	8,24	8,35	8,02
O	40 = 320	35,64	35,49	35,69
	898	100,00	100,00	100,00

Herr Kavalier hat Telaescin analysirt, welches ich durch Behandeln von Aphrodaescin mit Kalilauge und Salzsäure dargestellt hatte.

LXVII. 0,286 gaben 0,6294 Kohlensäure und 0,2219 Wasser, oder in 100 Theilen:

		Ber.	LXVII.
C	72 = 432	60,17	60,02
H	62 = 62	8,64	8,62
O	28 = 224	31,19	31,36
	718	100,00	100,00

Dr. R. Schwarz analysirte Telaescin, welches ich aus einem Gemische von Argyraescin und Aphrodaescin darge-

stellt hatte. Die Substanz war bei 110° C. im Vacuo getrocknet.

LXVIII. 0,216 gaben 0,494 Kohlensäure und 0,1655 Wasser, oder in 100 Theilen:

		Ber.	LXVIII.
C	72 = 432	62,52	62,37
H	59 = 59	8,54	8,51
O	25 = 200	28,94	29,12
	691	100,00	100,00

Dieser Körper ist das letzte Spaltungsproduct, welches durch die Einwirkung von Alkalien und wässrigen Säuren aus dem Argyraescin, Aphrodaescin und der Aescinsäure dargestellt werden kann. Alle seine Eigenschaften kommen mit denen des Chinovabitters überein, zu dem es auch seiner Zusammensetzung nach in einer merkwürdigen Beziehung steht.

Ich hatte öfters bei Versuchen, das Spalten der Aescinsäure zu beschleunigen, etwas Alkohol der salzsauren Flüssigkeit zugesetzt. Da erhielt ich Resultate, die nicht unter einander in Einklang zu bringen waren. Ebenso erging es mir, wenn ich versuchte, das Aphrodaescin oder das Argyraescin zu spalten, unter Zusatz von Alkohol. Die Zusammensetzung der dem Chinovabitter ähnlichen Substanzen war jedesmal eine andere. Die Analysen des Zuckers gaben stets einen Ueberschuss von Wasserstoff. Diese Resultate erklären sich aus der Zusammensetzung des Telaescins, welches fähig ist, durch Einwirkung von Salzsäure in alkoholischer Lösung sich zu zerlegen in zwei Aequivalente Mannitan (?) und einen Körper, der mit der Chinovasäure isomer ist.

Ehe ich die vollkommene Spaltung und deren Producte weiter bespreche, will ich hier die Zusammensetzung intermediärer Producte beispielsweise angeben, deren Entstehung die Folge einer unvollkommenen Spaltung ist.

Aphrodaescinbaryt, von dem ein Theil zu den Analysen XXIX und XXX gedient hatte, wurde mit einem Gemische von Weingeist und Salzsäure einige Zeit erwärmt. Das durch Wasser aus dieser Lösung gefällte Product, bei 130° C. getrocknet, gab folgende Zusammensetzung:

LXIX. 0,2221 gaben 0,5401 Kohlensäure und 0,1839 Wasser, oder in 100 Theilen:

			Ber.	LXIX.
C	68 =	408	66,34	66,32
H	55 =	55	8,94	9,19
O	19 =	152	24,72	24,49
		615	100,00	100,00

$$C_{104}H_{88}O_{50} + 4HO = C_{68}H_{56}O_{20} + 2(C_{12}H_{12}O_{12}) + C_{12}H_{12}O_{10}$$

Aphrodaescin. Interm. Prod. Zucker. Mannitan (?)

$C_{68}H_{56}O_{20}$ haben bei 130° C. noch 1 Aequivalent Wasser verloren.

Argyraescin war mit Kalilauge behandelt worden, die durch Schwefelsäure vom Kali geschiedene Substanz war in Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas kurze Zeit behandelt worden. Das durch Wasser aus dieser Flüssigkeit gefällte Product gab bei 120° C. getrocknet folgende Zusammensetzung:

LXX. 0,3360 Substanz gaben 0,8433 Kohlensäure und 0,2698 Wasser, oder in 100 Theilen:

			Ber.	LXX.
C	60 =	360	68,31	68,46
H	47 =	47	8,91	8,92
O	15 =	120	22,78	22,62
		527	100,00	100,00

Die aus dem Argyraescin durch Behandeln mit Kali erzeugte Aescinsäure hatte sich nach folgendem Schema zerlegt:

$$C_{96}H_{80}O_{46} + 4HO = 2(C_{12}H_{12}O_{12}) + C_{12}H_{12}O_{10} + C_{60}H_{48}O_{16}$$

Aescinsäure. Zucker. Mannitan (?) Interm. Prod.

Dieses intermediäre Product hat die Zusammensetzung des Chinovabitter oder Chinovin.

Einmal erhielt ich bei Behandlung von Argyraescin mit Salzsäure und Weingeist ein Product, welches durch Wasser ausgefällt und bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung hatte:

LXXI. 0,2621 gaben 0,6414 Kohlensäure und 0,2203 Wasser, oder in 100 Theilen:

		Ber.	LXXI.
C	60 = 360	66,92	66,74
H	50 = 50	9,29	9,34
O	16 = 128	23,79	23,92
	538	100,00	100,00

$$C_{108}H_{86}O_{48} + 12HO = C_{60}H_{50}O_{16} + 2(C_{12}H_{12}O_{12}) + 2(C_{12}H_{12}O_{10})$$

Wird Aescinsäure oder besser Telaescin in Alkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis die anfangs gelbe Flüssigkeit eine eigenthümliche, rothe Färbung angenommen hat und im reflectirten Lichie eine starke, grüne Fluorescenz zeigt, so ist eine vollständige Spaltung vor sich gegangen. Wasser fällt aus der stark sauren Flüssigkeit Flocken aus, welche das letzte Spaltungsproduct, welches ich *Aescigenin* nennen will, sind. Diese Flocken enthalten einen gelben harzigen und einen grün gefärbten Körper als Nebenproducte und Verunreinigung in sehr kleiner Menge beigemischt. Um diese Körper zu entfernen, löst man das unreine Product in Alkohol auf, setzt alkoholische Kalilauge zu und fällt mit Wasser aus. Es bleibt in der weingeistigen alkalischen Mutterlauge eine Portion von dem gelben Körper gelöst. Das durch Wasser gefällte Aescigenin wird so lange auf einem Filter mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch abläuft. Man löst nun die Masse auf dem Filter in heissem, sehr wasserreichen Weingeist auf, wendet aber eine zur vollständigen Lösung unzureichende Menge Flüssigkeit an. Es bleibt eine kleine Menge gelber, klebriger Substanz an den Wänden des Gefässes anhängend, zurück. Die [illegible] abgegossene, weingeistige Lösung giesst man in viel kaltes Wasser. Den entstandenen Niederschlag löst man [illegible] Weingeist von 40° B. auf und fällt vorsichtig durch [illegible] serzusatz aus. So lange der Niederschlag, der [illegible] rein weiss ist, wird er durch Filtriren beseitigt. [illegible] rein weisser Niederschlag erscheint, wird [illegible] Wasser gefällt und der Niederschlag auf einem [illegible] sammelt, mit Wasser ausgewaschen, sodann in [illegible] Schwefelsäure getrocknet.

Das so bereitete Aescigenin ist im reinen Zustande ein rein weisses Pulver (gewöhnlich besitzt es einen [illegible]

Stich in's Gelbe), welches unlöslich im Wasser, aber leicht löslich im Weingeist ist. Wasser löst den Körper auch dann nicht, wenn es freies Alkali enthält. Unter dem Mikroskope zeigt es sich undeutlich krystallinisch, ähnlich feinen Sägespänen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, bei Gegenwart von Zucker mit blutrother. In dieser Reaction zeigt sich eine Aehnlichkeit mit den Stoffen der Galle. Das Aescigenin hat die Zusammensetzung der Choloidinsäure, ebenso wie die der Chinovasäure.

Reines, krystallisirtes aescinsaures Kali wurde mit wässeriger Salzsäure zerlegt, die so gebildete Quantität von Telaescin in Alkohol gelöst und mit Salzsäuregas zerlegt. Das so erhaltene Aescigenin gab mir bei 130° C. im Kohlensäurestrom getrocknet folgende Zusammensetzung:

LXXII. 0,355 gaben 0,9565 Kohlensäure und 0,3166 Wasser, oder in 100 Theilen:

	Ber.	LXXII.
C 48 = 288	73,85	73,74
H 38 = 38	9,74	9,91
O 8 = 64	16,41	16,35
Atomgewicht = 390	100,00	100,00

Minder rein erhält man das Aescigenin, wenn man Aphrodaescin oder Argyraescin zuerst mit Salzsäure zerlegt und das erhaltene Product dann durch Behandeln mit weingeistiger Kalilauge in fette Säuren und Aescigenin spaltet. So dargestellt war das Product etwas gelb gefärbt, also unrein. Ich lasse hier ein Paar Analysen von dieser Substanz folgen.

LXXIII. 0,2831 gaben 0,7623 Kohlensäure und 0,2565 Wasser.

LXXIV. 0,2468 gaben 0,6666 Kohlensäure und 0,2249 Wasser.

Die Substanz war bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet worden.

	Ber.	LXXIII.	LXXIV.
C 48	73,85	73,43	73,60
H 38	9,74	10,06	10,12
O 8	16,41	16,51	16,28
	100,00	100,00	100,00

Bei 115° C. getrocknet hält das Aescigenin noch 1 Aeq. Wasser hartnäckig zurück, wie sich aus der folgenden

Analyse eines reinen, bei 115° C. getrockneten Aescigenins ergiebt.

LXXV. 0,2334 gaben mir 0,6175 Kohlensäure und 0,2113 Wasser, oder in 100 Theilen:

			Ber.	LXXV.
C	48 =	288	72,18	72,31
H	39 =	39	9,77	10,08
O	9 =	72	18,05	17,61
		399	100,00	100,00

Nachdem aus dem Argyraescin nach Entfernung des Zuckers und Mannitan (?) ein Körper übrig bleibt, welcher als eine Verbindung von Aescigenin mit 2 Aeq. Propionsäure angesehen werden konnte, in welche Bestandtheile er auch durch Behandlung mit Alkalien zerlegt werden kann; versuchte ich auch künstlich eine Verbindung des Aescigenins mit einer Säure darzustellen. Es gelang in der That mit Leichtigkeit eine essigsaure Verbindung zu erhalten. Ich übergoss Aescigenin fein gepulvert mit viel Chloracetyl ($= C_4H_3O_2Cl$). Es löste sich [illegible] unter Entwicklung von Salzsäure und einiger Wärmeentwickelung das Aescigenin zu einer gelben Flüssigkeit, die starke grüne Fluorescenz zeigte. Das überschüssige Chloracetyl wurde im Wasserbade abdestillirt. Es blieb ein [illegible] Rückstand, der in Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Wasser gefällt wurde. Nach dem Waschen mit Wasser auf einem Filter wurde die Substanz [illegible] in's Vacuum gebracht. Getrocknet ist sie ein [illegible] gelbliches, fast weisses Pulver, vollkommen amorph. [illegible] die Verbindung des Aescigenin mit Propionsäure [illegible] auch dieser Körper bei 100° C. und [illegible] durchsichtige, gelbliche Harz ist spröde und [illegible] zu [illegible] gelblich-weissen Pulver zu zerreiben. Leider kann [illegible] stanz nur kurze Zeit bei 100° C. getrocknet werden [illegible] bei dieser Temperatur erhalten, verliert sie [illegible] nig Essigsäure.

LXXVI. 0,2773 gaben mir 0,[illegible] Kohlensäure [illegible] 0,2819 Wasser.

LXXVII. 0,2398 gaben mir noch [illegible] trocknet 0,6016 Kohlensäure und 0,1[illegible] Wasser [illegible]

			Ber.	LXXVI.	LXXVII.
C	56 =	336	68,29	68,24	68,42
H	44 =	44	8,94	8,77	8,89
O	14 =	112	22,77	22,99	22,69
		492	100,00	100,00	100,00

$$C_{48}H_{38}O_8 + 2[C_4H_4O_4] - 2HO = C_{56}H_{44}O_{14}.$$

Das Aescigenin kann sich somit mit zwei Aequivalenten einer Säure unter Austritt von Wasser verbinden. Das Aescigenin oder seine Verbindungen mit Säuren können sich mit 2 Mannitan (?) vereinigen und diese Verbindungen weiter mit zwei Aequivalenten von Zucker zusammentreten. Die weiteren, das Aescigenin betreffenden Daten, gehören einem späteren Capitel an.

Ich lasse hier in gedrängtester Kürze die Beschreibung der Versuche folgen, welche zur Auffindung der bis jetzt erwähnten Stoffe geführt haben.

I. Nachdem 8 Pfund von gepulverten Kastanien, denen in einem Extractionsapparate durch Aether die Hauptmasse des Fettes entzogen worden war, beim Auskochen mit Weingeist von 40° B. eine Flüssigkeit gegeben hatten, aus welcher sich nur 0,6 Grm. einer Substanz, welche einige Aehnlichkeit mit Saponin zeigte, absetzten, welche nach der Analyse XXXVI jedoch kein Saponin sein konnte und auch gegen Alkalien ein ganz abweichendes Verhalten zeigte; wurde eine Portion Kastanienmehl mit Weingeist von 35° B. ausgekocht, das Decoct heiss durch Leinwand colirt und mit weingeistiger Bieizuckerlösung gefällt. Nach kurzem Stehen konnte die Flüssigkeit von dem Niederschlage abgegossen werden, der sich pflasterartig zusammenballte. Diese Flüssigkeit wurde nun mit Bleiessig ausgefällt und der Niederschlag, welchen der Bleiessig hervorgebracht hatte, ebenfalls weggeworfen. Es wurde die Flüssigkeit nun mit Wasser in kleinen Mengen versetzt und der Niederschlag, den dasselbe hervorbrachte, erst dann gesammelt, als er flockig wurde und nicht mehr, wie die ersten Portionen, zusammenballte. Mit Wasser gewaschen, wurde er unter schwachem Weingeist mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Flüssigkeit von Schwefelblei abfiltrirt, nochmals mit Bleiessig und viel Wasser versetzt und dieser Nieder-

schlag nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser abermals unter sehr schwachem Weingeist mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Man entfernt so durch das Schwefelblei den meisten anhängenden, gelben Farbstoff. Unter reinem Wasser lässt sich das Bleisalz (was vorzuziehen wäre), nicht zersetzen; die Flüssigkeit schäumt zu sehr und das Schwefelblei geht durch das Filter hindurch, wenn kein Weingeist zugegen ist. Diese Flüssigkeit wurde nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffes im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Der spröde, schwach gelblich gefärbte Rückstand, leicht zu einem weissen Pulver zerreiblich, ist amorphes Argyraescin (s. Analysen XII und XIII). Es wurde durch Salzsäure und Wasser gespalten und die Zuckermengen, welche neben dem Argyraescetin entstanden, bestimmt (siehe Analysen des Argyraescetin, welches dabei entstand, XVII, XVIII und XIX).

II. Kastanienmehl wurde mit 50 p.C. Alkohol enthaltendem Weingeist ausgekocht, das filtrirte Decoct im Wasserbade der Destillation unterworfen, der Rückstand von dem ausgeschiedenen Fette mechanisch befreit, heiss mit Bleiessig vermischt und der entstandene, gelbe Niederschlag mit Wasser gewaschen, in sehr wasserhaltigem Weingeist vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde in eine tubulirte Retorte gebracht, diese in ein Chlorcalciumbad gesetzt und die Flüssigkeit in einem Kohlensäurestrom eingeengt. Aus der stark eingeengten Flüssigkeit setzte sich beim Erkalten eine kleine Menge einer gelatinösen Substanz ab, die durch ein Filter entfernt wurde. Das Filtrat, mit Salzsäure versetzt und erwärmt, setzte einen Niederschlag ab, der mit Kalilauge von 1,27 spec. Gew. im Ueberschusse versetzt und zum grossen Theile gelöst wurde. Der ungelöste Theil wurde in Weingeist von 40° B. in der Siedhitze gelöst und die Lösung heiss filtrirt. Das Filtrat setzte beim Erkalten blendend weisse, glänzende Körner ab, die bei 420maliger Vergrösserung unter dem Mikroskope als farblose Kügelchen erschienen (s. Analyse dieses Salzes LXI).

III. Kastanienmehl wurde mit Wasser zu einem Brei angerührt und dieser mit Wasser verdünnt. Die Flüssig-

keit wurde von dem Ungelösten abgeseiht und mit Essigsäure versetzt, wobei sie von etwas sich ausscheidendem Legumin trüb wird. Ueber 75° C. erhitzt, coagulirt das gelöste *Albumin* und schliesst das Legumin ein, so dass die Flüssigkeit sich rasch filtriren lässt. Das erkaltete Filtrat wurde mit Bleizuckerlösung versetzt und der geringe Niederschlag durch ein Filter entfernt. Die klare Flüssigkeit wurde mit Bleiessig versetzt, es entstand eine Trübung, aber kein Niederschlag. Beim Erwärmen bildete sich aber eine grosse Menge Niederschlag, als die Temperatur auf 63° C. gestiegen war. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, dann mit essigsäurehaltigem Wasser behandelt, worin es sich mit Hinterbleiben weniger Flocken löste. Die filtrirte Lösung wurde abermals mit Bleiessig gefällt und der entstandene Niederschlag in sehr schwachem Weingeist vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Honigdicke eingedampft. Durch Zusatz von wasserfreiem Alkohol zu diesem Rückstande scheiden sich weisse Flocken ab, ein grösserer Theil desselben löst sich auf. Die filtrirte Auflösung wurde im Wasserbade erwärmt, bis der Alkohol verjagt war und der Rückstand mit Wasser behandelt. Die trübe Lösung wurde filtrirt und das Filtrat mit ganz wenig, sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch eine reichliche Menge von weissen, voluminösen Flocken gefällt wurde. Wurden diese auf dem Filter mit Wasser gewaschen, so ging das Wasser, so lange es Spuren von Schwefelsäure enthielt, klar durch, sobald die Schwefelsäure entfernt war, ging die Flüssigkeit trüb durchs Filter. Das trübe Filtrat gab auf Zusatz von Schwefelsäure in der kleinsten Menge wieder voluminöse Flocken. In der abfiltrirten, Schwefelsäure haltenden Flüssigkeit entstand durch Zusatz von Salzsäure und Erwärmen ein weisser, flockiger Niederschlag gemengt mit wenig gelben Krystallen von Quercetin.

IV. Ein wässriger Auszug des Mehles der Kastanien wurde mit Salzsäure versetzt und erwärmt. Albumin und Legumin wurden, als unlöslich im Weingeist aus dem entstandenen Niederschlage durch Behandeln mit siedendem

Weingeist und Filtriren der heissen Lösung entfernt. Die filtrirte Lösung wurde mit Barytlösung im Ueberschuss versetzt und gekocht, die heisse Flüssigkeit filtrirt, der Rückstand auf dem Filter mit heissem Wasser behandelt und die auf 30° C. abgekühlte Flüssigkeit abermals filtrirt. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure gab das Filtrat einen dem Chinovin ähnlichen Niederschlag (s. die Analysen dieses Körpers LXV und LXVI).

Nachdem durch diese vorläufigen Versuche sowohl die Abwesenheit des Saponin, als die Anwesenheit eines oder mehrerer, sowohl durch Säuren als Alkalien spaltbaren Bestandtheile erwiesen war, wurde eine Anzahl Versuche angestellt, welche die Isolirung dieser Bestandtheile zum Zwecke hatten. Ich will sie hier, so weit es zum Verständniss des früher Gesagten erforderlich erscheint, in der Kürze anführen. Als Material dient stets das zu Anfang dieser Abhandlung schon erwähnte „*weingeistige Kastanienextract.*“

V. Das Weingeistextract wurde mit Wasser verdünnt. Die dadurch entstehende Flüssigkeit ist heiss dünnflüssig, kalt dickflüssig (versucht man sie zu filtriren, so geht die Operation äusserst langsam, denn eine dem Gewichte nach sehr geringe Menge einer Gallerte verstopft die Poren des Filters). Aber auch die filtrirte Flüssigkeit ist in der Kälte noch etwas dickflüssig. Versetzt man die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, so entsteht ein Niederschlag in nicht sehr bedeutender Menge. Man trennte ihn durch Filter von der Flüssigkeit, was ziemlich langsam vor sich ging, und setzte dem Filtrat Bleiessig zu. Nach einer bis zwei Minuten entstand ein reichlicher Niederschlag von schleimiger Beschaffenheit und citronengelber Farbe. Er wurde auf Filtern gesammelt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat enthielt noch ziemlich viel Zucker, wenig von den anderen Bestandtheilen des Extractes.

Beide Niederschläge (sowohl der durch Bleizucker als der durch Bleiessig erzeugte) wurden unter schwachem Weigeist durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beide Flüssigkeiten, die man erhielt, nachdem das Schwefelblei durch Filtriren bei Seite geschafft war, wurden (jede für sich) im Wasserbade in flachen Gefässen eingeengt. Als eine ge-

wisse Consistenz erreicht und ein grosser Theil des Weingeistes verjagt war, zeigte sich in beiden Flüssigkeiten, wenn sie bewegt wurden, ein seidenartiger Glanz, der sich ausscheidenden Krystalle von *Argyraescin*. Die Menge dieser Krystalle nahm bei weiterem Verdunsten noch zu. Als sich keine vermehrte Ausscheidung mehr zeigte, wurden die Flüssigkeiten an einen kalten Ort gestellt, wo sich noch etwas Argyraescin absetzte. Nach 24 Stunden wurden die Krystalle auf Filtern gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, im Vacuo getrocknet. Für die Analyse müssen sie durch Lösen in Alkohol und Fällen aus der alkoholischen Lösung durch Aether gereinigt werden. Die Mutterlaugen des Argyraescin von bräunlichgelber Farbe gaben, zur Honigconsistenz eingedampft, auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol flockige Niederschläge, die sich in viel Alkohol beinahe vollkommen lösten. Eine solche Lösung in Alkohol, filtrirt und mit Aether vermischt gab einen weissen Niederschlag (s. dessen Analyse LV). Auch auf diese Weise wird kein Saponin erhalten.

VI. Eine Portion weingeistiges Extract wurde auf dem Wasserbade zur dicken Salbenconsistenz gebracht und zu wiederholten Malen mit erneuten Mengen von wasserfreiem Alkohol durchgeknetet. So wurde neben wenig anderen Bestandtheilen eine grosse Menge Zucker entfernt. Den in Alkohol ungelöst gebliebenen Rückstand, der einem gelblichen Harze ähnlich war, und sich in seidenglänzende Fäden ziehen liess, löste ich in Wasser auf, worin er sich zu einer blassgelben Flüssigkeit leicht löste, nachdem durch Erwärmen der Alkohol verjagt war. Diese concentrirte wässrige Lösung versetzte ich mit Kalilauge und erhitzte sie, bis sie zu einer Gallerte gestand. Dieser wurde Wasser zugesetzt, zum Sieden erhitzt und zum Erkalten hingestellt. Nach dem Erkalten wurde die Masse auf ein Filter gebracht, es tropfte eine gelbe Lösung ab, während eine Gallerte auf dem Filter blieb. Während dem Auswaschen mit Wasser, als die grösste Menge des überschüssigen Kali entfernt war, verwandelte sich die Gallerte in Krystalle, die unter dem Mikroskope als pinselförmig vereinigte Nadeln erschienen. Sie sind wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser,

am besten in heissem, wasserhaltigen Weingeist löslich. Die wässrige Lösung wird durch concentrirte Aetzlauge wieder zur Gallerte. Säuren fällen aus der Lösung weisse, gelatinöse Flocken von Aescinsäure (s. Analysen des Kalisalzes LIII, LIV, LVI, LVII und LVIII und Analysen der daraus dargestellten Aescinsäure XXXIX und XL).

VII. Weingeistiges Kastanienextract wurde in Wasser gelöst und mit Bleiessig gefällt, der blass-citrongelbe Niederschlag mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Essigsäure behandelt, worin sich ein grosser Theil mit weingelber Farbe löst, während ein kleiner Theil von weisser Farbe zurückbleibt. Die essigsaure filtrirte Lösung wurde auf Zusatz von etwas Alkohol trüb, schleimig und zeigte ein Schillern von ausgeschiedenen, mikroskopischen Krystallen. Die Masse wurde auf ein Filter gebracht. Es blieb verhältnissmässig wenig auf dem Filter. Vom Filter genommen, mit Schwefelwasserstoff unter Weingeist von 35° B. behandelt, vom Schwefelblei abfiltrirt und im Wasserbade eingeengt, erhielt man eine Portion Argyraescin. Die gelbe Flüssigkeit, welche durch das Filter gegangen war, wurde mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und die schwach weingeistige, filtrirte Flüssigkeit mit viel Wasser vermischt, wodurch ein Niederschlag entstand, der unter schwachem Weingeist mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit lässt, im Wasserbade verdunstet, einen amorphen Rückstand, der sich in Wasser löst. Durch Zusatz von Salzsäure werden dann aus dieser Lösung weisse Flocken gefällt. Aus der Lösung in Alkohol wird dieser Körper durch Aether niedergeschlagen (siehe Analysen dieser Aescinsäure XLV und XLVI).

VIII. Weingeistiges Kastanienextract wurde mit einem Brei von Thonerdehydrat vermengt (frisch aus Alaunlösung durch Schwefelammonium gefällt und mit Wasser gewaschen) und nach 12 Stunden auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen. Die Thonerde bleibt gelb zurück, das Filtrat ist sehr blass weingelb gefärbt. Es wurde mit Wasser vermischt und mit Bleizuckerlösung versetzt im dem Wasserbade erhitzt. Der Niederschlag wurde

wasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte sigkeit im Wasserbade eingeengt, gab Krystalle vo gyraescin.

Die essigsaure- und alkoholhaltige Flüssigkeit, welcher das meiste Argyraescin auf die ebenerwähnte W weggeschafft worden war, wurde durch Bleiessig und Wasser gefällt, der gelbe Niederschlag mit Wasser waschen, unter schwachem Weingeist mit Schwefelwa stoff zersetzt, das Schwefelblei durch ein Filter entf und die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Rückstand in heissem Wasser gelöst, wurde beim Erkal trüb. Die trübe, von der kleinen Menge *Gallerte* abfiltr Flüssigkeit wurde mit Barythydratkrystallen behand Das mit Barytwasser gewaschene Barytsalz nach einig Liegen an der Luft mit Weingeist von 40° B. ausgekoc die siedendheiss vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösu mit Wasser vermischt, ein Theil des Weingeistes im Wa serbade verjagt und der Rückstand zum Erkalten hing stellt. Es bildete sich ein Brei von weissen Kryställche welcher auf ein Filter gebracht, zwischen Löschpapier g presst und in viel heissem Weingeist gelöst wurde. Au dieser Lösung fällte wasserfreier Alkohol das Salz, desse Analysen unter XXIX und XXX mitgetheilt sind. Di *Gallerte*, welche, wie oben angegeben wurde, von der Flüs sigkeit durch ein Filter getrennt worden war, wurde au dem Filter mit Wasser gewaschen, in Ammoniak haltendem Wasser gelöst und aus der Lösung durch Essigsäure gefällt, der ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt waren. Der Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet gab das Material der Analyse XXIV und XXV.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Barytsalz abgesetzt hatte, wurde im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand löste sich langsam aber vollständig in kaltem Wasser auf. Die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, liess weisse käsige Flocken fallen, die auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden (s. deren Analyse XXXIII).

XII. Weingeistiges Kastanienextract wurde in viel Wasser gelöst, mit Bierhefe versetzt und an einen warmen

ab. Die siedend heiss filtrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten noch etwas braunes Harz und Krystalle von Quercetin ab, die zuerst durch Lösen in siedendem Wasser, dem nur ganz wenig Alkohol zugefügt war, von einem Theile des Harzes getrennt wurden, da dieses in so schwachem Weingeist sich wenig löst. Oefteres Lösen in möglichst wenig Weingeist und Fällen durch Wasser dient zur weiteren Reinigung des Quercetins.

XIII. Weingeistiges Kastanienextract wurde in viel Wasser gelöst und der Lösung etwas Weingeist zugesetzt. Diese Flüssigkeit gab mit Bleizuckerlösung nur wenig Niederschlag, der durch Erwärmen in der Flüssigkeit compacter und leichter filtrirbar gemacht wurde. Er wurde vom Filter genommen, mit wasserfreiem Weingeist übergossen, worin sich ein grosser Theil löste. Die gelbe alkoholische Lösung wurde durch ein Filter vom Ungelösten getrennt und in viel Wasser gegossen, der dadurch gebildete Niederschlag in Weingeist gelöst, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Wasserbade eingeengt, gab Krystalle von Argyraescin. Der in Alkohol ungelöst gebliebene Theil des durch Bleizucker erzeugten Niederschlages wurde kalt mit verdünnter Essigsäure behandelt, wodurch ein Theil in Lösung gebracht wurde. Der ungelöst gebliebene Theil war nicht mehr gelb, sondern blassrehfarb. Die gelbe, essigsaure Lösung wurde durch Bleiessig gefällt, der chromgelbe Niederschlag durch Alkohol in einen löslichen und unlöslichen Theil getrennt. Der gelöste Antheil wurde durch Wasser wieder aus der Lösung abgeschieden und der blassgelbe Niederschlag abfiltrirt. (Das durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat gab mit Barythydrat eine kleine Menge von Aphrodaescin-Baryt.) Der blassgelbe Niederschlag mit Wasser gewaschen und unter schwachem Weingeist mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab nach Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter eine schwachgelbe Flüssigkeit, die nach dem Eindampfen im Wasserbade einen fast farblosen Rückstand liess, der mit kaltem Wasser übergossen sich darin nur zum geringsten Theil löste. Das Unlösliche war ein Brei von Argyraescinkrys-

tallen. Was sich in der sehr schwachen Essigsäure von dem Niederschlage nicht gelöst hatte, wurde unter schwachem Weingeist durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei durch ein Filter entfernt und die Flüssigkeit zur schwachen Syrupconsistenz auf dem Wasserbade verdunstet. Nach längerem Stehen in einer mit Papier bedeckten Schale schieden sich aus dem Syrup Krystalle von Citronsäure aus.

Die Flüssigkeit, welche durch Filtriren von dem Niederschlage getrennt worden war, den Bleizucker in der ursprünglichen Lösung des Kastanienextractes hervorgebracht hatte, wurde mit viel Wasser und Bleiessig vermischt, der reichliche Niederschlag auf Filter gebracht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abtropfen und längerem Liegen auf erneutem Löschpapier, um das meiste Wasser zu entfernen, wurde er mit wasserfreiem Weingeist zerrieben. Ein Theil, ich will ihn mit *A* bezeichnen, löste sich mit intensiv gelber Farbe auf, ein anderer Theil *B* blieb auch bei Behandlung mit erneuten Mengen von Alkohol ungelöst. Er besass die Farbe von chromsaurem Bleioxyd. Seine Menge betrug kaum den zehnten Theil der ganzen Masse des Niederschlags. Er wurde unter Weingeist von 35° B. durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Wasserbade eingeengt, wodurch Krystalle von Argyraescin gewonnen wurden. Die Mutterlauge zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die trübe Lösung von wenig Gallerte abfiltrirt, das Filtrat mit Barythydratkrystallen behandelt, gab Aphrodaescinbaryt und eine intensiv gelbe Flüssigkeit, welche durch Säuren etwas Quercetin lieferte.

Die oben erwähnte Lösung *A* wurde durch Wasser gefällt. Der blassgelbe Niederschlag noch einmal in Weingeist gelöst und wieder durch Wasser präcipitirt, um so das schwierige Auswaschen zu fördern. Den, durch Wasser erzeugten Niederschlag will ich mit *C*, die abfiltrirte, schwach weingeistige Flüssigkeit mit *D* bezeichnen. Dieses Filtrat *D* wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, das Schwefelblei durch ein Filter entfernt und die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand, in Wasser

gelöst, wurde mit Barythydratkrystallen behandelt, der Niederschlag mit gesättigtem, kalten Barytwasser gewaschen, nach dem Liegen an der Luft in kochendem Weingeist gelöst und das Barytsalz, welches beim Erkalten herausfiel, auf einem Filter gesammelt und zwischen Löschpapier gepresst. (Aphrodaescinbaryt.) Der oben mit *C* bezeichnete Niederschlag wurde unter Weingeist von 36⁰ B. durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei durch ein Filter entfernt und die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Der schwach bräunlich gefärbte Rückstand wurde in siedendem, wasserfreien Alkohol gelöst, was längere Zeit andauerndes Sieden erfordert. Die Lösung wurde von einigen bräunlichen Flocken abfiltrirt und nach dem Erkalten mit Aether vermischt. Der auf einem Filter von feinster Leinwand gesammelte Niederschlag wurde nach dem Abtropfen mit Aether gewaschen, gepresst, noch einmal in siedendem Alkohol gelöst und wieder durch Aether ausgefällt. Der abgepresste Niederschlag löste sich in Wasser vollkommen auf, nachdem aber im Wasserbade der Alkohol und Aether vollständig verjagt waren, wurde die Lösung besonders beim Erkalten stark trüb. Man filtrirte diese trübe Flüssigkeit, versetzte das klare Filtrat mit Krystallen von Barythydrat und kochte den Niederschlag nach dem Waschen mit gesättigtem, kaltem Barytwasser und Liegen an der Luft mit Weingeist von 37⁰ B. Die heiss filtrirte Lösung setzte beim Erkalten viel Barytsalz ab. Es wurde mit essigsäurehaltigem Wasser zersetzt und der essigsaure Baryt durch Waschen mit Wasser entfernt. Die abgeschiedene Substanz wurde vom Filter genommen und in einem Gemisch von siedendem Weingeist und Essigsäure gelöst, aus der Lösung wieder durch Wasser gefällt. Die Lösung dieser auf einem Filter gesammelten, mit Wasser gewaschenen Substanz in möglichst wenig siedendem Weingeist von 35⁰ B. mit wasserfreiem Alkohol vermischt und acht Tage der Ruhe überlassen, trennte sich in eine blassgelbe Flüssigkeit und einen gelatinösen Körper von rein weisser Farbe. Beide wurden durch ein Filter getrennt. Der Inhalt des Filters wurde durch Waschen mit Wasser, dem anfangs etwas Salzsäure zugesetzt war, dann mit reinem Wasser

gereinigt (siehe die Analysen dieses Körpers XXXVII und XXXVIII). Die gelbliche, von diesem Körper abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit viel Wasser und einigen Tropfen Salzsäure vermischt. Der weisse, wenig gelatinöse Niederschlag mit Wasser auf einem Filter gewaschen gab das Material zu Analyse XLIV.

XIV. Weingeistiges Kastanienextract wurde mit viel Wasser verdünnt und mit wässriger Bleizuckerlösung gefällt. Die Flüssigkeit wurde von dem rehfarbenen Niederschlag abfiltrirt, der mit Wasser gewaschene Niederschlag kalt mit essigsäurehaltigem Wasser behandelt, die Lösung von dem Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Der beinahe weisse Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und unter wasserreichem Weingeist mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefel[illegible] Flüssigkeit im Wasserbade bis zur [illegible] gedampft, gab beim längeren Stehen Kry[illegible] säure. Die Flüssigkeit, welche von [illegible] bewirkten Niederschlage abfiltrirt wor[illegible] Bleiessig reichlich gefällt, so dass sie z[illegible] Brei wurde, der sogleich mit seinem [illegible] Weingeist (von 35° B.) gemischt auf ein[illegible] wurde. Die Masse auf dem Filter wurde mit [illegible] geist behandelt, um alles Lösliche aufzunehmen [illegible] weingeistige Lösungen wurden vereinigt. [illegible] bezeichne ich mit *A* und den eigelben [illegible] stand mit *B*.

A. Die gelbe Flüssigkeit wurde mit [illegible] der blass schwefelgelbe Niederschlag mit [illegible] und unter schwachem Weingeist durch [illegible] zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte [illegible] Wasserbade eingeengt, gab Krystalle von [illegible] Mutterlauge dieser Krystalle wurde zur [illegible] Wasserbade verdunstet, der Rückstand [illegible] Wasser übergossen, worin er sich unter [illegible] Argyraescinkrystallen löste. Die Krystalle [illegible] einem Filter gesammelt, das Filtrat [illegible] Trockne verdunstet. Der Rückstand [illegible] Wasser gelöst. Nach dem Erkalten [illegible]

sigkeit filtrirt, und die auf dem Filter bleibende Gallerte gereinigt, das Filtrat mit Barythydratkrystallen geschüttelt und von dem Barytniederschlage abfiltrirt. Der mit Barytwasser gewaschene Aphrodaescinbaryt wurde weiter gereinigt. Die abfiltrirte gelbe Flüssigkeit wurde vereinigt mit der auf gleiche Weise erhaltenen Flüssigkeit aus *B*.

B. Der chromgelbe in Weingeist unlösliche Theil des Niederschlages (mit Bleiessig) wurde unter schwachem Weingeist mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei getrennt, im Wasserbade eingedampft, bis aller Weingeist verjagt war. Der Rückstand im Wasser gelöst, lässt sehr wenig Gallerte zurück. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde mit Krystallen von Barythydrat behandelt und der Aphrodaescinbaryt weiter gereinigt. Die gelbe vom Barytsalz abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit der auf gleiche Weise erhaltenen Flüssigkeit aus *A* vereinigt. Ich leitete Kohlensäure in die vereinigte gelbe Flüssigkeit wodurch etwas gelb gefärbter kohlensaurer Baryt gefällt wurde. Das von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Fluidum gab mit Bleizuckerlösung wenig rehfarbenen, mit Bleiessig mehr chromgelben Niederschlag. Durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Wasserbade nach Entfernung des Schwefelbleis bleibt ein rothgelber, syrupdicker Rückstand, der mit heisser, wässriger Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt Quercetin und ein braunes Harz in kleiner Menge liefert.

Der unreine aus *A* erhaltene Aphrodaescinbaryt wurde nach dem Waschen mit Barytwasser heiss in Weingeist gelöst. Die heiss filtrirte Lösung gab nach dem Erkalten einen reichlichen Absatz von Barytsalz. Durch Behandeln des auf einem Filter gesammelten, zwischen Löschpapier gepressten Salzes mit heissem Weingeist, Versetzen der weingeistigen Lösung mit Essigsäure und Zusetzen von Wasser erhielt man einen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und getrocknet wurde. Die getrocknete Masse wurde mit sehr viel wasserfreiem Alkohol ausgekocht, wobei wenige Flocken ungelöst blieben. Aus der filtrirten Lösung setzte sich in einer Kälte von 2—4^0 innerhalb 12 Stunden

eine amorphe, weisse Substanz ab, die auf einem Filter gesammelt und zwischen Löschpapier gepresst wurde (siehe Analyse der Substanz XXVIII).

Ein anderer Theil der Substanz wurde mit Kalilauge erhitzt und das Kalisalz durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Nach dem dritten Mal Umkrystallisiren wurde das Salz zu den Analysen LIX und LX verwendet. Die dabei gewonnene fette Säure war fast reine Buttersäure wie sich aus der Analyse des Barytsalzes ergab. Aus einem Theile der Säure dieses krystallisirten Kalisalzes wurde das Aescigenin dargestellt für die Analysen LXXIII und LXXIV.

Das Barytsalz (Aphrodaescinbaryt) wurde in warmen Weingeist gelöst, die filtrirte Lösung mit Wasser gefällt. Der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, zwischen Papier gepresst und getrocknet, wurde mit Weingeist von 40° B. zum Sieden erhitzt. Ein Theil löst sich mit gelblicher Farbe, ein grösserer Theil aus Mangel an einer hinreichenden Menge des Lösungsmittels blieb ungelöst, schmolz bei der Hitze des kochenden Weingeistes und erstarrte beim Erkalten. (Er war schwach bräunlich gefärbt.) Die gelbe Lösung, siedend filtrirt, liess beim Erkalten eine Portion Barytsalz von rein weisser Farbe fallen. Die gelbe Mutterlauge enthielt die Verunreinigungen zum Theil (siehe Analyse des Barytsalzes XXXI). Der in Weingeist ungelöste Theil des Barytsalzes wurde in Weingeist von 35° B. gelöst und die Lösung filtrirt und durch Wasser gefällt. Das weisse, gefällte Salz diente zur Analyse XXXII.

Die Gallerte, welche eben bei *A* erwähnt wurde, ist in dem Zustande, wie sie erhalten wird, noch unrein. Ihre Reinigung wurde auf folgende Art bewerkstelligt. Die Gallerte wurde gepulvert, mit Alkohol (wasserfreien) gekocht, wobei sie langsam aber fast vollständig sich löste. Da man nur die zur Lösung eben nothwendige Alkoholmenge angewendet hatte, fiel beim Erkalten ziemlich viel von braunen Flocken nieder. Diese wurden abermals in wasserfreiem, kochenden Alkohol gelöst. Es blieben dabei braune Klümpchen ungelöst, die filtrirte Lösung wurde mit der früheren alkoholischen Flüssigkeit, aus der sich die braune Substanz abgesetzt hatte vereinigt. Diese Flüssigkeit gab

mit Aether vermischt einen weissen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und von der gelben Mutterlauge getrennt wurde. Man wusch bei bedecktem Trichter mit Aether nach, löste den Filterinhalt noch einmal in Alkohol und wiederholte die Fällung und das Waschen mit Aether.

Das Fällen und Waschen mit Aether wurde bei einer Temperatur von —8 bis —10 Graden vorgenommen. Die Analyse dieses Körpers ist unter XXVI mitgetheilt.

Der Aphrodaescinbaryt aus *B* wurde in Weingeist gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Wasser, dem Salzsäure in kleiner Menge zugesetzt war, das Aphrodaescin gefällt. Der Niederschlag, der entstand, wurde mit Wasser auf dem Filter gewaschen, getrocknet und dann in heissem, wasserfreien Alkohol gelöst. Die Lösung setzte beim Erkalten viel von dem Gelösten ab. Als dieser Absatz von Neuem in heissem, wasserfreien Alkohol gelöst wurde, schied sich aus der erkalteten Lösung nur mehr wenig Substanz ab, die schwach bräunlich gefärbt war. Beide blassgelbe, alkoholische Flüssigkeiten wurden filtrirt, mit Aether gemischt. Der dadurch gebildete Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht, wobei er an Volum bedeutend abnimmt. Nachdem er auf die Hälfte des ursprünglichen Umfanges geschwunden war, zerfloss er bei geringer Wärme, indem sich die Substanz in dem zurückgehaltenen Aether-Alkohol löste. Bei 100° C. bläht sich diese Flüssigkeit stark auf und trocknet zu einer blasigen, spröden, schwach gelblichen (also noch etwas unreinen) Masse ein, deren Analysen unter XXXIV und XXXV mitgetheilt sind.

Zum Schlusse habe ich noch folgende Bemerkungen dem oben Gesagten beizufügen:

Das Argyraescin ist in den Kotyledonen reifer Samen nur zum kleinsten Theile in freiem Zustande enthalten. Der grössere Theil ist an Basen gebunden, von denen er durch die Behandlung mit Bleisalzen getrennt wurde.

Das Aphrodaescin, welches, den Zucker abgerechnet, die Hauptmasse des in Weingeist löslichen Gemenges von

Bestandtheilen der Kotyledonen ausmacht, ist gleichfalls an Basen gebunden, von denen es durch die Anwendung von Bleisalzen zu trennen war. Dieser Körper ist nur in manchen Jahren, ausnahmsweise, allein neben dem Argyraescin und kleinen Mengen von Aescinsäure vorhanden. Ebenso fehlt er in seltenen Fällen ganz. Gewöhnlich ist neben dem oben beschriebenen Aphrodaescin noch in kleiner Menge ein Körper vorhanden, der statt Buttersäure bei der Behandlung mit Alkalien Valeriansäure [illegible]. Die dem Aphrodaescin entsprechende Prop[illegible] $C_{102}H_{82}O_{46}$, welche sich aus Argyraescin [illegible] len lässt, fehlt fast nie in den Kotyl[illegible] ich sie ganz allein neben dem Argyra[illegible] Diese Körper zeigen eine so grosse Ue[illegible] jeder Beziehung, dass eine präcise Tre[illegible] kaum ausführbare Arbeit ist, die nur [illegible] von Material mit ungeheuerem Sub[illegible] führen wäre.

Fremy giebt als Bestandtheil der [illegible] kanntlich Saponin an und sagt, dass dies[illegible] dargestellt) durch Behandeln mit Alka[illegible] Kalk ohne Anwendung von Wärme in A[illegible] geführt werde. Ich habe im Vorherge[illegible] den Fremy Aesculinsäure nennt, ebenso [illegible] lichen Bestandtheil der Kotyledonen. [illegible] glaubte, er sei Saponin mit dem Namen A[illegible] zeichnet. Fremy's Aesculinsäure löste sich [illegible] ser, dessgleichen das Aphrodaescin, was [illegible] Baryt abgetrennt wurde. Das vermeintliche [illegible] my's in den Samen ist aber in Wasser [illegible] Bestandtheil der Kastanien, der durch Bar[illegible] linsäure Fremy's übergeht, ist in Wa[illegible] hätte füglich die von Fremy für Sap[illegible] stanz Aphrodaescin und das durch [illegible] daraus entstehende Product (die Aes[illegible] Aphrodaescinsäure nennen sollen. Ich [illegible] mit demselben Namen belegt, weil sie [illegible] setzung haben. Dass dem wirklich [illegible] daraus hervor, dass zahlreiche Analy[illegible]

Untersuchung mit einem Gemenge von Argyraescin und Aphrodaescin (oder Saponin Fremy's) angestellt wurde dieselben Zahlen gaben wie reines Argyraescin oder die Aesculinsäure Fremy's sie gegeben haben würde. Dieses Resultat könnnte man nicht erhalten, wenn das ursprüngliche Aphrodaescin oder Fremy's Saponin nicht dieselbe Zusammensetzung hätte, wie die Aesculinsäure Fremy's; denn die Formel, welche die Zusammensetzung des Argyraescin ausdrückt = $C_{108}H_{86}O_{48}$ und die Formel $C_{104}H_{84}O_{46}$, so wie die Formeln $C_{108}H_{87}O_{49}$ und $C_{104}H_{85}O_{47}$ geben beinahe dieselbe procentische Zusammensetzung. Wäre in einem solchen Gemenge eine beliebige Quantität des Körpers $C_{102}H_{82}O_{46}$ zugegen, so würde seine Gegenwart an der Zusammensetzung dieses Gemenges nichts zu verändern vermögen. Die Differenzen in der Zusammensetzung dieser Körper betragen nur 0,1 p.C. im Kohlenstoff- und ebenso viel im Wasserstoffgehalte. Es war nicht die geringste der Schwierigkeiten in der vorliegenden Arbeit, bei Substanzen, die alle mehr oder minder in Form von gelatinösen, dem Thonerdehydrat ähnlichen Massen aufzutreten, Neigung haben, bei scheinbar ganz gleicher Zusammensetzung, die durch Einwirkung von Reagentien oft nahezu ganz gleich blieb, obwohl sich die Natur der Körper dabei änderte, den Zusammenhang auszumitteln und das Band kennen zu lernen, durch welches sie unter einander verknüpft sind.

Es ist kaum daran zu zweifeln Grund vorhanden, dass nicht auch in anderen Pflanzen Aescigenin oder Verbindungen des Aescigenin vorkommen sollten. Ich will hier nur bemerken, dass das Cyclamin in diese Classe von Verbindungen gehören dürfte. Es wurde für diesen Körper die Formel $C_{40}H_{34}O_{20}$ aufgestellt, welche 55,2 p.C. C, 7,8 p.C. H und 37,0 p.C. O verlangt. Die Formel der Aescinsäure in nicht ganz trocknem Zustande $C_{96}H_{82}O_{48}$ würde 55,3 p.C. C, 7,9 p.C. H und 36,8 p.C. O fordern.

Das Digitaliretin von Walz mit der Formel $C_{32}H_{26}O_{6}$ bezeichnet, welche 72,2 p.C. C und 9,8 p.C. H verlangt, ist seiner Beschreibung nach höchst ähnlich dem Aescigenin.

a) indem man Methylchlorwasserstoffäther durch eine Röhre gehen lässt, deren Temperatur unter der dunklen Rothglühhitze liegt;

b) indem man mit Chlorwasserstoff gemischtes Kohlenoxyd über rothglühendes Magnesiumsilicium leitet.

Dagegen entstand kein Acetylen:

a) Beim Ueberleiten von Wasserdämpfen über durch Chlor gereinigte Faulbaumkohle.

b) Beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd.

c) Bei Einwirkung desselben Gemenges auf rothglühendes und hellrothglühendes reines Eisen.

d) Bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein stark geglühtes Gemenge von Thonerde und Kohle; in diesem Falle entstand Chloraluminium.

Im Allgemeinen entsteht Acetylen immer, wenn eine organische Substanz durch eine rothglühende Röhre geleitet wird, es entsteht aber gewöhnlich nicht, wenn man ein Salz oder eine andere organische Verbindung aus einer Retorte destillirt.

4) Die Acetylenkupferverbindung entsteht bekanntlich nicht nur mit dem ammoniakalischen Chlorür, sondern ebenso mit ammoniakalischer Lösung von schwefligsaurem Kupferoxydul. Ich habe sie aber auch mit dem in Chlorkalium gelösten Kupferchlorür erhalten. Bringt man dieses Reagens in die Glocke, welche Acetylen enthält, so bildet sich die Kupferverbindung, diese Bildung hört aber sogleich wieder auf; fügt man nun ein Stückchen Kali zu, so beginnt sie wieder und geht mit derselben Leichtigkeit fort wie bei Gegenwart von Ammoniak. Das entstehende Acetylür ist gleichfalls explosiv.

Die Acetylen-Kupferverbindung kann frei von Chlor und Stickstoff, aber nicht frei von Sauerstoff erhalten werden; sie ist eine Verbindung von wechselnder Zusammensetzung, sehr veränderlich, ähnlich einem Oxysulfür. Nach meinen Analysen scheint sie die Formel zu haben:

$$C_4Cu_2H + nCu_2O.$$

h führe schliesslich noch einige Beobachtungen über alanalyse an.

wan und van der Willigen haben gezeigt, dass rschiedenen Kohlenwasserstoffe beim Verbrennen in uft Spectren geben, die keine Unterscheidung der ıdungen zulassen.

lücker sowohl als ich haben aber Versuche gemacht, welchen eine Unterscheidung der verschiedenen Koh-serstoffe durch Spectralbeobachtung möglich ist. Wir die Gase in geeignete Röhren eingeschlossen, in sie verdünnt waren, und sie nicht durch Oxydation, n durch Elektricität leuchtend gemacht, welche keine chemische Wirkung auf die Gase ausübt als die, zwischen deren Elementen stattfindet, so dass eine derung nur durch diese oder durch eine Abscheidung e Elektroden eintreten kann.

hne näher auf die dabei entstehenden Spectren un rin vorhandenen Linien einzugehen, erwähne ich nur s auf solche Weise möglich ist, folgende Gase leich erscheiden.

Sehr reiner *Wasserstoff*. Dieses Gas zeigt in d ırröhre eine prächtige carminrothe Farbe. Die Lich des negativen Pols ist rosa und die daran grenzen tung röthlichweiss.

Einfach-Kohlenwasserstoff. Die Capillarröhre erschei art rosa gefärbt. Die Krone ist bläulichweiss, die Schic sehr deutlich hellgrün, wie bei Kohlensäure. D oden, welche in allen diesen Röhren aus Aluminiu ht sind, bleiben blank und rein.

Doppelt-Kohlenwasserstoff. Zu Anfang ist die Röh t und glänzend weiss, die Krone bläulichweiss, na ı Augenblicken vermindert sich der Glanz in d das Aluminium der einen Elektrode bedeckt si ohle und läuft bunt an wie Stahl. Die Ränder d werden roth, die Krone bläulich.

Sehr reines *Acetylen*. Die Röhre erscheint wahrh nd weiss und glänzend; Krone, Capillarröhre und Schichtung sind gleichfalls weiss; nach einig blicken erscheint die negative Krone ein wenig bl

Von dieser Zersetzung ging ich bei den neuen Versuchen aus.

4) Reines Sumpfgas, der Einwirkung der Wärme oder besser des elektrischen Funkens eines starken Inductionsapparates ausgesetzt, erleidet eine merkwürdige Veränderung. Ein Theil desselben zerfällt in seine Elemente, während der andere sehr beträchtliche Theil in Acetylen umgewandelt wird: $2 . C_2H_4 = C_4H_2 + H_6$.

Es ist leichter, auf solche Weise grosse Mengen reines Acetylen zu erhalten, indem man aus dem rohen Product der Reaction die bekannte Kupferverbindung bildet und diese dann zersetzt.

5) Auf diese Weise erhaltenes Acetylen ist die Quelle zu neuen Bildungen. Ich habe schon früher gezeigt, dass es bei gewöhnlicher Temperatur durch einfachen Zutritt von Wasserstoff in ölbildendes Gas übergeht: $C_4H_2 + H_2 = C_4H_4$. Es ist diess eins der schönsten Beispiele der Fixation von Wasserstoff durch eine organische Substanz.

Sie tritt ein bei Einwirkung von ammoniakalischem Wasser auf Zink in Gegenwart der Kupferacetylenverbindung, und es entstehen dabei Wasserstoff und ölbildendes Gas, gemengt mit etwas der Zersetzung entgangenem Acetylen. Man behandelt zur Trennung dieser das Product der Reaction mit ammoniakalischem Kupferchlorür, worin sich *gleichzeitig* die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n-2}$, wie das Acetylen und die von der Formel $C_{2n}H_{2n}$, wie das ölbildende Gas lösen (eine für die Analyse wichtige Thatsache, die wie es scheint neuerlich zu vielfachen Irrungen Veranlassung gegeben hat). Das Acetylen bildet aber eine unlösliche Verbindung, welche durch Kochen der Flüssigkeit nicht zersetzt wird, und es kann in Folge beider Eigenschaften isolirt werden. Das ölbildende Gas wird dagegen einfach absorbirt, entweicht also beim Kochen der Flüssigkeit. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es vom Ammoniak befreit.

6) Das ölbildende Gas, C_4H_4, entstanden aus Acetylen, C_4H_2, kann durch weitere Wasserstoffaufnahme in Aceten, C_4H_6, übergehen: $C_4H_4 + H_2 = C_4H_6$.

Man wandelt zu dem Zweck bekanntlich den ersten Kohlenwasserstoff in das Bromür, $C_4H_4Br_2$, um, und ersetzt dann das Brom durch Wasserstoff. Diese umgekehrte Substitution geht sehr gut durch Anwendung von Jodkalium und Wasser ohne ein anderes Reagens vor sich.

Ich erinnere hierbei daran, dass diese Thatsache, sowie die Reduction des Glycerins durch Jodphosphor die ersten Beispiele der Anwendung von Jodverbindungen als Reductionsmittel waren, und dass durch Verallgemeinerung diese Methode später sehr nützlich geworden ist, so kann z. B. dadurch eine vollständige Desoxydation des Glycerins, $C_6H_8O_6$, und Umwandlung in den Kohlenwasserstoff, C_6H_8, bewirkt werden.

7) Das Sumpfgas giebt bei Einwirkung auf Kohlenoxyd das Propylen: $2.C_2H_4 + C_2O_2 = C_6H_6 + H_2O_2$.

8) Dasselbe Sumpfgas in einer zugeschmolzenen böhmischen Glasröhre erhitzt bis das Glas erweicht, giebt eine geringe Menge Naphtalin: $10.C_2H_4 = C_{20}H_8 + H_{32}$. Der grösste Theil des Sumpfgases bleibt unverändert.

Es erinnert diese Bildung an die Entstehung des Chlorkohlenstoffs, $C_{20}Cl_{10}$, aus dem Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4.

Man kann demnach bilden:

Aus den Elementen: Kohlenoxyd und Wasser.
Aus diesen beiden: Ameisensäure.
Aus der Ameisensäure das Sumpfgas C_2H_4.
Aus dem Sumpfgas das Acetylen C_4H_2,
und darauf folgend das ölbildende Gas C_4H_4,
und das Aceten C_4H_6.
Aus dem Sumpfgas und dem Kohlenoxyd des Propylen C_6H_6.
Endlich aus dem Sumpfgas das Naphtalin $C_{20}H_8$.

Alle diese Bildungen gehören einer regelmässigen Reihe einfacher Reactionen an, welche zuerst auf die Elemente, dann auf die Kohlenwasserstoffe erfolgen. Sie zeigen die graduelle und directe Entstehung der mehr und mehr zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe aus den einfachsten.

An diese Methode, welche sich auf die progressive Condensation der Kohlenwasserstoffmoleküle gründet, reiht sich die Methode der gleichzeitigen Condensationen, deren Anwendung ich bei der *trocknen* Destillation der ameisen-

sauren, essigsauren Salze und analoger Körper gezeigt habe. Dasselbe Molekül C_2H_2 scheidet sich gleichzeitig in verschiedenen Condensationen ab:

Oelbildendes Gas	$(C_2H_2)_2$.
Propylen	$(C_2H_2)_3$.
Butylen	$(C_2H_2)_4$.
Amylen	$(C_2H_2)_5$.

V.

Ueber eine neue Art der Bildung einiger Kohlenwasserstoffe.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LIV, p. 387.)

Als ich Zinkäthyl, $(C_2H_5)_2Zn$, und Jodallyl, C_3H_5J, im Verhältniss von 1 Mol. des ersteren zu 2 Mol. des letzteren in verschlossenen Röhren, die damit fast angefüllt waren, im Wasserbade erhitzte, trat eine sehr lebhafte Reaction ein. Es sammelte sich Gas in der Röhre an und die Wände bedeckten sich mit krystallinischem Jodzink. Nach dem Abkühlen der Röhren in Eis wurden sie geöffnet, es entwich heftig Gas und zurück blieb Jodzink mit einer Flüssigkeit getränkt, wovon der grösste Theil durch Destillation im Wasserbade entfernt wurde. Letzteres Product erhitzte ich dann während mehreren Stunden in zugeschmolzenen Röhren mit Kalium, um das Jod des nicht zersetzten Jodallyls zu entfernen. Bei einer abermaligen fractionirten Destillation erhielt ich drei Kohlenwasserstoffe, Amylhydrür, Amylen und Allyl. Das von Berthelot entdeckte bei 59° siedende Allyl macht den grössten Theil [illegible]. Man erkennt es namentlich an seiner Eigenschaft, Brom eine [illegible] ung zu bilden, und kann es

von den viel leichter siedenden beiden anderen Kohlenwasserstoffen leicht trennen. Das Gemisch dieser drei Kohlenwasserstoffe begann nämlich bei 25° zu sieden, bis 32° ging hauptsächlich Amylhydrür, und zwischen 32 und 39° Amylen gemischt mit Amylhydrür über, wie folgende Analyse zeigt:

		C_5H_{10}.	C_5H_{12}.
Kohlenstoff	83,8	85,7	83,4
Wasserstoff	15,2	14,3	16,6

Die Dampfdichte dieses Products wurde gefunden 2,4, berechnet für Amylen ist sie 2,44.

Durch Destillation können natürlich Amylhydrür (30°) und Amylen (35°) nicht getrennt werden, und ich behandelte daher einen anderen Theil dieses Gemenges mit Brom. Dasselbe verbindet sich energisch mit Amylen, und wenn man die schwach roth gefärbte Flüssigkeit destillirt, geht das unverbundene Amylhydrür bei einer niedrigeren Temperatur, das Amylbromür gegen 175° über.

Die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe ist leicht zu erklären. Amylen entsteht aus Aethyl und Allyl:

$$\underset{\text{Aethyl.}}{C_2H_5} + \underset{\text{Allyl.}}{C_3H_5} = \underset{\text{Amylen.}}{C_5H_{10}}.$$

Das unter diesen Umständen entstehende Amylen wäre also eine Art gemischtes Radical, Aethyl-Allyl, analog den von mir früher beschriebenen. Es bildet sich nur in kleiner Menge, und man begreift alsdann, dass bei der Zersetzung des Zinkäthyls, $(C_2H_5)_2Zn$, nicht das einfache Radical Aethyl, C_2H_5, wie es im Alkohol und im Chlorür existirt, in Freiheit kommt, sondern richtiger Doppeläthyl oder freies Aethyl, $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$, welches sich spaltet, um sich mit C_3H_5 zu verbinden. Das Amylenhydrür kann sich alsdann nach folgender Gleichung bilden:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2.\underset{\text{Jodallyl.}}{C_3H_5J} = ZnJ_2 + \underset{\text{Amylenhydrür.}}{C_5H_{12}} + \underset{\text{Allylen.}}{C_3H_4} + \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}.$$

In der That enthielt das Gasgemenge, welches sich bei dieser Reaction gebildet hatte, 21 p.C. eines durch ammoniakalische Kupferoxydullösung absorbirbaren Gases, wodurch die Existenz eines Kohlenwasserstoffes von der Reihe C_nH_{2n-2} nachgewiesen ist, ferner 50 p.C. durch rauchende

Schwefelsäure absorbirbares Gas, also ein solches aus der Reihe C_nH_{2n}.

Bei dieser sehr zusammengesetzten Reaction entstehen aber noch andere Kohlenwasserstoffe. Was mit dem Jodzink nach der Destillation im Wasserbade zurückbleibt, enthält bei höherer Temperatur siedende Kohlenwasserstoffe. Man scheidet sie ab durch Zusatz von Wasser zum Rückstande, Erhitzen des öligen Rückstandes mit Natrium in einem geschlossenen Gefässe und abermalige fractionirte Destillation. Das Thermometer steigt bis 200°; gegen 160° geht ein Kohlenwasserstoff über, der 85,5 p.C. C und 13,6 p.C. H enthält und folglich beinahe die Zusammensetzung des Paramylen oder Diamylen (Balard) hat. Seine Entstehung unter diesen Umständen zeigt die Gleichung:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2.C_3H_5J = C_{10}H_{20} + ZnJ_2.$$

Offenbar regen diese Reactionen Fragen der Isomerie an, deren experimentelle Lösung sehr interessant wäre. So kann man sich fragen, ist das Aethyl-Allyl, $\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_5\end{matrix}$, identisch oder isomer mit der Verbindung $\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_7\end{matrix}$. Versuche über diesen Gegenstand sind aber schwierig, ja fast unmöglich, denn man kennt nicht die höheren Homologen des Jodallyls.

Als ich die Jodüre durch Bromüre ersetzte und während mehreren Tagen Zinkäthyl auf 120° damit erhitzte, trat keine Reaction ein.

Das Bromür C_5H_9Br (bromirtes Amylen) greift das Zinkäthyl ausserordentlich schwierig an. Nach dem Erhitzen beider Körper während 24 Stunden auf 120—130° war nur eine sehr geringe Ausscheidung von Bromzink entstanden, es entwich beim Oeffnen der Röhre allerdings Gas, die Masse gab aber beim Destilliren nur einige Tropfen einer zwischen 60 und 100° siedenden Flüssigkeit, die nach Rectification über Kalium schon unter 45° überging. Es war diess also wahrscheinlich regenerirtes, nach folgender Gleichung entstandenes Amylen:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2.C_5H_9Br = 2.C_5H_{10} + 2.C_2H_4 + ZnBr_2.$$

Gegenwärtig bin ich mit der Einwirkung des Bromürs C_5H_9Br auf Natriumäthyl beschäftigt, welches leichter als Zinkäthyl unter diesen Umständen angegriffen wird.

VI.
Ueber das Amylen und einige damit isomere Körper.

(Fortsetzung von Bd. LXXXIV, p. 257.)

Von
A. Bauer.

(Aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Februar 1862.)

Ueber das Diamylenoxyd (Caprinēnoxyd).

Ich habe im ersten Theile dieses Aufsatzes mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Brom auf Diamylen (Paramylen) Diamylenbromür $C_5H_{10}Br_2$ gebildet werde, wenn man die Reaction bei niederer Temperatur vor sich gehen lässt. Auch habe ich dort schon angegeben, dass dieses Bromür sehr heftig auf trockenes essigsaures Silber einwirke.

Die Einwirkung ist meist so heftig, dass alsogleich Bräunung der Masse und Bromwasserstoffentwicklung eintritt.

Um das Diamylenbromür darzustellen, verfährt man folgendermassen:

Reines Diamylen wird mit seinem gleichen Volumen Aether verdünnt in einen langhalsigen Kolben gebracht, dieser so hoch als möglich mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgeben und nun tropfenweise vermittelst eines Scheidetrichters die vorher berechnete nöthige Menge von Brom mit der Vorsicht zugegeben, dass gegen Ende der Operation das Zufliessenlassen von Brom einigemale unterbrochen und der Kolben in der Kältemischung geschüttelt wird.

Nach Beendigung dieser Operation überlässt man den Ballon einige Zeit in der Kältemischung sich selbst. Das erhaltene Bromür wird hierauf mit eiskalter Kalilösung, dann mit Wasser geschüttelt, und endlich mit Chlorcalcium stehen gelassen, wobei man nur nöthig hat die Flasche, in der sich das Bromür mit Chlorcalium befindet, an einen kalten Ort zu stellen.

Um die so erhaltene ätherische Lösung des Bromürs mit dem bei 130—150° im Oelbad getrockneten Silbersalz zusammenzubringen, ist es vortheilhaft, letzteres in feingepulvertem Zustande in einen langhalsigen Kolben zu bringen und diesen von aussen mit Eiswasser zu umgeben. Die früher gut abgekühlte Bromürlösung wird dann partienweise zum Silbersalz zugegossen und nach jedesmaligem Zugiessen der Ballon aus dem Wasser herausgenommen und tüchtig geschüttelt, um eine recht innige Mischung von Bromür und Silbersalz zu erzielen.

Man lässt, wenn alles Bromür zugegeben ist, einige Stunden anfangs im Eiswasser, dann an der Luft an einem warmen Orte stehen, und schreitet nun zum Erwärmen, welches im Wasserbade vorgenommen wird.

Der Aether verdunstet sehr rasch und es bleibt nur noch das reine Bromür mit dem Silbersalze in Berührung, es erscheint demnach zweckmässig, schon vor Beginn der Erhitzung der ätherischen Flüssigkeit Essigsäure zuzusetzen, der man auch noch Alkohol zufügen kann.

Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe des Silbersalzes, am Blech erhitzt, vollständig und gleichmässig schmilzt, also ganz in Bromsilber verwandelt ist. Ist diess geschehen, so wird die Masse nach dem Abkühlen mit Aether ausgezogen, filtrirt, einigemale mit Aether ausgewaschen und zuletzt, um Verluste zu vermeiden, in einen Leinwandlappen geschlagen und abgepresst.

Der Aether wird im Wasserbade abdestillirt und hierauf die Destillation im Oelbade fortgesetzt, wobei man das über 140° C. Destillirende als *Acetat des Diamylenoxydes* besonders auffängt.

Aus der von 100—140° C. destillirenden Flüssigkeit, die der Hauptmasse nach aus Alkohol und Essigsäure besteht, kann man durch Fällen mit Wasser immer noch etwas Acetat gewinnen.

Die über 140° C. destillirende Flüssigkeit wurde nach nochmaliger Rectification analysirt und zwar da sie keinen constanten Siedepunkt zeigt, so wurde der zuerst und der zuletzt überdestillirende Theil der Analyse unterzogen.

Folgendes sind die Resultate der Analyse:

I. 0,4515 Grm. Substanz gaben 0,4340 Grm. Wasser und 1,070 Grm. Kohlensäure.

II. 0,438 Grm. Substanz lieferten 0,4405 Grm. Wasser und 1,0805 Grm. Kohlensäure.

100 Theile enthalten demnach:

	I.	II.
Kohlenstoff	64,6	66,2
Wasserstoff	10,7	11,1
Sauerstoff	—	—

Für das Diacetat des Diamylenoxydes (Caprinenglykolacetat)

$$\left.\begin{matrix} C_{10}{}''H_{20} \\ C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O_2$$

und für das Monacetat (Caprinenglykolmonoacetat)

$$\left.\begin{matrix} C_{10}{}''H_{20} \\ H \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O_2$$

berechnet sich die procentische Zusammensetzung wie folgt:

	Diacetat.	Monoacetat.
Kohlenstoff	65,1	66,6
Wasserstoff	10,1	11,1
Sauerstoff	24,8	22,2
	100,0	99,9

Man ersieht also aus den obigen Zahlen, dass bei Einwirkung des essigsauren Silberoxydes auf das Diamylbromür ein Gemenge von Diacetat und Monoacetat Diamylenoxydes erhalten wird.

Die Bildung der Diacetaten erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\text{Є}_{10}{}''\text{H}_{20}\text{Br}_2 + 2\left[\begin{matrix}\text{Ag}\\ \text{Є}_2\text{H}_3\text{Θ}\end{matrix}\Big\}\text{Θ}_2\right] = \begin{matrix}\text{Є}_{10}{}''\text{H}_{20}\\ 2(\text{Є}_2\text{H}_3\text{Θ})\end{matrix}\Big\}\text{Θ}_2 + 2\text{AgBr}.$$

Die Bildung des Monoacetates hingegen dürfte durch theilweise Verseifung des Diacetates durch das Wasser des bei der Bereitung zugesetzten Alkohols nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix}\text{Є}_{10}{}''\text{H}_{20}\\ 2(\text{Є}_2\text{H}_3\text{Θ})\end{matrix}\Big\}\text{Θ}_2 + \begin{matrix}\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\Big\}\text{Θ} = \begin{matrix}\text{H}\\ \text{Є}_2\text{H}_3{}'\text{Θ}\end{matrix}\Big\}\text{Θ} + \begin{matrix}\text{Є}_{10}{}''\text{H}_{20}\\ \text{H}\\ \text{Є}_2\text{H}_3{}'\text{Θ}\end{matrix}\Big\}\text{Θ}_2$$

zu erklären sein, welcher Vorgang nach Lourenço*) bei der Bildung des Glykolmonacetates bei der Bereitung des Glykols stattfindet.

Wenn diess nicht der Fall ist, so könnte nur (wie auch aus obigem Schema ersichtlich) durch Einwirkuug der Essigsäure auf das Diacetat unter Bildung von wasserfreier Essigsäure Monoacetat entstehen, worüber wohl spätere Versuche Aufklärung geben werden.

Das so erhaltene Acetat habe ich mit geschmolzenem und nachher fein gepulvertem Kali verseift, wobei die Vorsicht beobachtet wurde, die Verseifung partienweise vorzunehmen, also nicht die ganze Menge des Kali auf einmal auf das Acetat einwirken zu lassen. Die Verseifung geht unter heftiger Temperaturerhöhung vor sich und man erhält bei der Destillation im Oelbade zwei Schichten. Die untere ist Wasser, die obere eine angenehm riechende leicht bewegliche Flüssigkeit. Diese wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

Sie begann bei 165° C. zu sieden und der Siedepunkt stieg langsam zuletzt unter Bräunung des Rückstandes bis über 200° C. Die Hauptmasse war bei 170—180° C. übergegangen und ergab der Analyse unterworfen folgende Resultate:

I. 0,326 Grm. Substanz gaben 0,917 Grm. Kohlensäure und 0,417 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach 76,7 Theile Kohlensäure und 13,5 Theile Wasser.

---

*) *Bull. de la soc. chimique de Paris, I, 101.*

Das Diamylenoxyd ist mit dem *Caprinaldehyd* isomer und besitzt in hohem Grade den Geruch der Gartenraute (*Ruta graveolens*) und ich bin geneigt zu glauben, dass das Diamylenoxyd das wahre Oel der Gartenraute sei. Dieses Oel wurde früher*) als ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit dem Aldehyd der Caprinsäure $C_{10}H_{20}\Theta$ betrachtet. Williams**) zeigte, dass diese Annahme nicht völlig bewiesen sei und schied aus dem rohen von 160—238° C. siedenden Rautenöl einen bei 210° siedenden Körper von der Formel $C_{11}H_{22}\Theta$ ab, den er als Aldehyd (Euodylaldehyd) bezeichnet, welcher mit saurem schwefligsauren Ammoniak eine krystallinische Verbindung bildet und beim Schütteln bei 7° zu einer weissen, dem Kampfer ähnlichen Masse erstarrt. Diese Substanz besitzt übrigens einen der Raute ganz verschiedenen Geruch.

W. Hallwachs***) schied aus käuflichem Rautenöl ebenfalls eine bei 213—216° siedende farblose, schwach nach Raute riechende Flüssigkeit ab, von der Zusammensetzung $\mathrm{C}_{11}H_{22}\Theta$, von der er es dahin gestellt sein lässt, ob sie den Aldehyden oder den Ketonen zuzuzählen sei.

Wagner†) macht auf die Aehnlichkeit des Hauptbestandtheiles des Rautenöls des Caprinaldehyds mit den Aldehyden aufmerksam. Nach den Mittheilungen des Apotheker F. G. Geiss††) endlich ist, wenigstens in Betreff des Oels der *Ruta hortensis* zu bemerken, dass dieses je nach dem Grade der Ausbildung der zur Destillation angewandten Pflanze verschiedene Eigenschaften besitzt. Das Kraut ohne Blüthen liefert ein Oel, welches bei —22° C. noch nicht fest wird, während das in voller Blüthe stehende Kraut ein bei —20° fest werdendes, und das Kraut mit reifen Samenkapseln ein Oel liefert, welches schon bei —3° C. fest wird.

*) Gerhardt und Cahours, Jahresbericht von Liebig, 1847—1848, 719.

**) *Phil. Trans. f. 1858. Part. 1. 199.* Dies. Journ. LXXVI, 380.

***) Dies. Journ. LXXX, 377.

†) Chem. Centralblatt 1861, 32.

††) Archiv für Pharmacie, CVI, 24.

Nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Williams und Hallwachs, die auch von Strecker bestätigt werden, muss man also einen Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O$ als einen Hauptbestandtheil des Rautenöls ansehen und ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung durch Vereinigung des Aldehyds der Laurinsäure $C_{22}H_{24}O$ mit dem Oxyde des Diamylens $C_{10}H_{20}O$ entstanden ist, ähnlich der Verbindung des Aldehyds der Essigsäure mit Aethylenoxyd, die kürzlich von Würtz*) dargestellt wurde.

Der Siedepunkt dieser Verbindung scheint mir auch für diese Ansicht zu sprechen, denn er liegt bei einer [illegible] Siedepunkte des Diamylenoxyds [illegible] der Conninsäure intermediären Temperatur, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Diamylenoxyd siedet bei [illegible]
Euodylaldehyd siedet bei [illegible]
Laurinsäure-Aldehyd siedet bei [illegible]

Die Dampfdichte des Euodylaldehyds [illegible] gleich 5,87 gefunden, während [illegible] dieser Substanz aus der Vereinigung [illegible] Diamylenoxyd und 1 Molekül Laurinsäure-[illegible] den wäre, etwa doppelt so gross sein [illegible]

Es ist jedoch leicht möglich [illegible] Moleküls eintritt und die [illegible] enthaltene Verbindung beider Körper [illegible] $C_{11}H_{22}O$ hat.

Dieß könnte übrigens [illegible] Einwirkung des Laurinsäure-Aldehyds [illegible] endgiltig entschieden werden. [illegible] dieser Beziehung nicht [illegible] sam zu machen. [illegible] Destillation des käuflichen Rautenöls [illegible] bei 160° zu sieden beginnt [illegible] also der Siedetemperatur des Diamylenoxyds [illegible] grosser Theil übergeht. Leider wurde [illegible] Theiles nicht angegeben.

*) *Compt. rend.* 1861. Dies. Journ. [illegible]

Ferner theilt Hallwachs mit, dass nur die über 205° C. destillirenden Theile des Rautenöls mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak geschüttelt eine weisse krystallinische Masse bilden.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass das Diamylenoxyd mit natürlichem Rautenöl ohne Trübung mischbar und destillirbar ist.

Ich bin mit dem näheren Studium dieses merkwürdigen Körpers beschäftiget und werde zunächst sein Verhalten gegen Säuren, Ammoniak und gegen Oxydationsmittel zu erforschen trachten.

VII.
Ueber die Aether der Mellithsäure.

Von
Dr. Karl Kraut.

(A. d. Archiv d. Pharm. Vom Verf. mitgetheilt.)

Diese Körper, die man vergeblich nach den älteren Methoden zur Darstellung von zusammengesetzten Aethern zu erhalten versuchte, bilden sich leicht und in der Regel ohne weitere Nebenproducte beim Zusammbenbringen von mellithsaurem Silberoxyd mit Jodäthyl, Jodmethyl oder Bromamyl*).

---

*) Ich lese in Limpricht's Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Abth., Braunschweig 1862, pag. 1095. — *Mellithsäure-Aethyläther*, $C_8(2C_4H_5)O_8$ (Limpricht und Scheibler). — Auf mellithsaures Silber lässt man Jodäthyl einwirken. Beim Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol über Schwefelsäure bleibt er als farbloses, sehr zähes Liquidium, das sich beim Erhitzen zersetzt. In wässrigem Ammoniak löst er sich sofort unter Abscheidung rhombischer Blättchen von Mellamid; beim Verdunsten der davon abgegossenen Lösung über Schwefelsäure krystallisirt mellaminsaures Ammonium in büschelförmig vereinigten, leicht löslichen, feinen Nadeln, deren Lösung auf Zusatz von Salzsäure Mellaminsäure in Oeltropfen abschei-

Wendet man einige Grammen des Silbersalzes an, so steigert sich die Temperatur des Gemenges freiwillig bis weit über den Siedpunkt des Jodäthyls. Wurde die Zersetzung im zugeschmolzenen Rohre vorgenommen, so zeigte sich beim Oeffnen keine Spannung der eingeschlossenen Luft, aber ein Mal zersprang ein solches Rohr, als es nach Verlauf des freiwilligen Erhitzens im kalten Zustande in die Hand genommen wurde, mit grosser Heftigkeit. Es wurde daher später in offenen Gefässen operirt und das verflüchtigte Jodäthyl auf die Substanz zurückgeleitet.

21,47 Grm. mellithsaures Silber nahmen beim Erhitzen mit überschüssigem Jodäthyl zuletzt bis auf 140° 20,175 Grm. an Gewicht zu = 93,97 p.C. Das Atomgewicht des Silbersalzes verhält sich zum doppelten Atomgewicht des Jodäthyls wie 100 zu 95,1.

Der Inhalt des Gefässes wurde mit Weingeist ausgekocht. Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung krystallisirte der Aether.

Der *Mellithsäure-Methyläther* bildet farblose glänzende Blättchen, die bei 139,5° bis 140° (corrigirt 142,3° bis 142,8°) schmelzen und vorher halbdurchsichtig werden. Er löst sich in Weingeist und Aether. Aus 0,1997 Grm. Substanz wurden 0,369 Grm. Kohlensäure und 0,081 Wasser erhalten.

	Ueber Vitriolöl:		Gefunden:
12 C	72	50,70	50,39
6 H	6	4,22	4,51
8 O	64	45,08	
$C_8(C_2H_3)_2O_8$	142	100,00	

Der *Mellithsäure-Aethyläther* bildet weisse, undurchsichtige, rautenförmige Krystalle, die bei 68,7° bis 69° schmelzen. Er löst sich leicht in Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. und wird durch Wasser unverändert gefällt.

det. — Wenn die Verf. dieser Angabe sich nicht durchaus getäuscht haben, so ist hier von Körpern die Rede, die von den von mir beschriebenen durchaus verschieden sind, und bei Anwendung reiner Materialien jedenfalls nicht entstehen. Kr.

1) 0,2025 Gr. gaben 0,423 Kohlensäure und 0,112 Wasser.
2) 0,2270 „ „ 0,465 „ „ 0,123 „
3) 0,1945 „ „ 0,3995 „ „ 0,100 „
4) 0,2895 „ „ 0,60 „ „ 0,1515 „

Ueber Vitriolöl:			Gefunden: I.	II.	III.	IV.
16 C	96	56,41	56,96	55,86	56,01	56,52
10 H	10	5,88	6,14	6,02	5,71	5,81
8 O	80	37,71				
$C_8(C_4H_5)_2O_8$	186	100,00				

Die zur dritten Analyse benutzte Substanz war aus der Lösung in rauchender Salpetersäure durch Wasser gefällt.

Der *Mellithsäure-Amyläther* wurde aus Bromamyl und mellithsaurem Silber beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung als nicht erstarrendes Oel erhalten. Er gab bei der Analyse statt der für die Formel $C_8(C_{10}H_{11})_2O_8$ berechneten 66,18 p.C. C und 8,66 H nur 63,33 p.C. C. und 8,26 H, vielleicht wegen Rückhalt an Bromamyl oder saurem Aether. Auch nach dem Auflösen in rauchender Salpetersäure und dem Fällen mit Wasser wurden nahezu dieselben Zahlen bei der Analyse erhalten.

Versetzt man die weingeistige Lösung der Mellithsäureäther mit gesättigtem Ammoniakwasser und erhitzt im zugeschmolzenen Rohre auf 175°, so wird ein Theil der angewandten Substanz in mellithsaures Ammoniak verwandelt, welches als löslich in Wasser und unlöslich in Weingeist leicht vom unzersetzt gebliebenen Aether getrennt und durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Weingeist rein erhalten werden kann.

0,1645 Grm. des so erhaltenen Ammoniaksalzes, nach dem Trocknen über Vitriolöl durch Kochen mit kohlensaurem Natron zerlegt, entwickelten eine 13,85 p.C. Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak. Rechnung für mellithsaures Ammoniak, $C_8(NH_4)_2O_8 + 6\,Aq. = 13,85$ p.C. N. — Zur Bestätigung wurde gewöhnliches mellithsaures Ammoniak aus seiner wässrigen Lösung mit Weingeist gefällt, über Vitriol getrocknet und mit kohlensaurem Natron zerlegt. Auch hier wurde der Stickstoffgehalt zu 14,01 p.C. gefunden, so dass also als sicher zu betrachten ist, dass

VIII.

Ueber das Verhalten stickstoffhaltiger Körper bei der trocknen Destillation.

Von
Fr. Schlun.

(Aus dem Archiv f. Pharmacie. Vom Verf. mitgetheilt.)

Die Frage, ob bei der trocknen Destillation sticktoffhaltiger Körper die ganze Menge des fortgehenden Stickstoffs als Ammoniak oder in ammoniakähnlichen Verbindungen austritt, oder ob ein Theil desselben als Stickgas erhalten wird, ist, wie es scheint, allgemein im ersteren Sinne beantwortet. Da mir aber Versuche, auf welche sich diese Annahme stützt, nicht bekannt geworden sind, da andererseits das Verhalten stickstoffhaltiger Körper bei der Verwesung ein Austreten von Stickgas nicht als unmöglich erscheinen liessen, so habe ich zur Entscheidung der Frage einige Versuche angestellt; dieselben zeigen, dass für die angewandten Substanzen die herrschende Ansicht die richtige ist, sie beanspruchen keine Giltigkeit für andere, wesentlich verschiedene Substanzen, aber dürften selbst mit dieser Einschränkung Interesse besitzen.

Die trockne Destillation wurde in einem böhmischen Verbrennungsrohre vorgenommen. Dasselbe enthielt, dem hinteren zugeschmolzenen Ende zunächst, eine Schicht oxalsauren Kalk, diesem folgend eine Schicht Natronkalk, darauf die in einer Papier- oder Platinpatrone eingeschlossene stickstoffhaltige Substanz, endlich wiederum Natronkalk. Die Patrone lag, durch Asbestpfropfen von der vorderen und hinteren Schicht Natronkalk getrennt, allein in einem übrigens leer gelassenen, mehrzölligen Theile des Rohrs. Nachdem ein Will-Varrentrapp'scher Kugelapparat mit titrirter Schwefelsäure vorgelegt war, wurde der Natronkalk zum Glühen erhitzt, worauf man die trockne Destillation einleitete und fortsetzte, so lange bei mässiger Glühhitze noch

Gasblasen erschienen. Es wurde sodann durch Erhitzen des oxalsauren Kalks ein Gasgemenge entwickelt, von dem das Kohlenoxydgas den Rest der Destillationsproducte durch die Säure trieb. Nach beendigter Operation wurde das erkaltete Rohr vor der Patrone zerschnitten, gewogen und von der darin enthaltenen Kohle befreit. Ein Theil derselben diente zur Stickstoffbestimmung, der Rest, welcher nicht mit Sicherheit vom Asbest, Platin und Glase getrennt werden konnte, wurde wieder ins Rohr geschoben und im Sauerstoffstrome verbrannt, worauf eine nochmalige Wägung des leeren Rohrs das Gesammtgewicht sämmtlicher zurückgebliebenen Kohle ergab.

1. *Versuche mit Hornpulver.*

Der Gesammtgehalt an Stickstoff wurde zu 13,51, 13,57 und 13,41, im Mittel zu 13,496 p.C. gefunden.

a) 1,03 Grm. Hornpulver gaben bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte, die von den vorgelegten 20 C.C. Schwefelsäure 15,88 C.C. sättigten. Die Schwefelsäure enthielt in 10 C.C. 0,1998 Grm. SO_3, gleichwerthig 0,06993 Grm. Stickstoff. Somit waren durch die trockne Destillation 0,111 Grm. Stickstoff erhalten.

Im Rohre waren 0,350 Grm. Kohle zurückgeblieben, von denen 0,102 Grm. bei der Stickstoffbestimmung 0,00727 Grm. Stickstoff ergaben, woraus sich der Gehalt obiger Menge Kohle zu 0,02496 Grm. ergiebt. — Mit Zugrundelegung der obigen Stickstoffbestimmungen ergiebt sich, dass

1,03 Grm. Hornpulver	0,13901 Grm. Stickstoff
enthielten, von denen durch trockne Destillation erhalten wurden . .	0,11101 „
während in der Kohle blieben .	0,02496 „
Summe	0,13597 Grm.
Verlust an Stickstoff	0,00304 „

b) 1,142 Grm. Hornpulver gaben wie oben bei d trocknen Destillation 0,108 Grm. Stickstoff und lies 0,546 Grm. Kohle. — In 0,122 Grm. Kohle wurden 0,0 Grm. Stickstoff gefunden, demnach in der ganzen Me 0,04381 Grm.

Im Hornpulver	0,15412	Grm.	Stickstoff
Durch trockne Destillation	0,10804	„	„
In der Kohle	0,04381	„	„
Verlust an Stickstoff . .	0,00227	Grm.	

2. *Versuche mit norwegischem Fischguano (getrocknetem Fischfleisch)*

Die Substanz kam in Platinpatronen gefüllt zur Anwendung, da bei jenen ersten Versuchen die beim Erhitzen der Papierpatrone bleibende Kohle kleine Ungenauigkeiten veranlassen konnte. — Der Fischguano hielt nach früheren Bestimmungen von Kraut 11,39 p.C. Stickstoff, ich fand in zwei Versuchen 11,41 und 11,37 p.C.

a) 0,7705 Grm. Fischguano gaben wie oben bei der trocknen Destillation 0,07209 Grm. Stickstoff und liessen 0,24 Grm. Kohle. — In 0,1895 Grm. Kohle wurden 0,0112[illegible] Grm. Stickstoff, demnach in der ganzen Menge 0,0142[illegible] Grm. gefunden.

Im angewandten Fischguano	0,08786	Grm.	Stickstoff
Durch trockne Destillation als Ammoniak erhalten	0,07209	„	„
In der Kohle gefunden	0,01426	„	„
Verlust	0,00151	„	„
Summe	0,08786	Grm.	Stickstoff.

b) 0,8545 Grm. Fischguano mit	0,097327	Grm.	Stickstoff
gaben bei der trocknen Destillation	0,07765	„	„
und liessen 0,2105 Grm. Kohle, von der 0,125 Grm. 0,11259 Grm. Stickstoff gaben, also die ganze Menge	0,01896	„	„
Summe	0,09661	Grm.	Stickstoff.
Verlust an Stickstoff	0,00072	„	„

Da somit, bis auf kleine Mengen, die wohl auf Rechnung der Versuchsfehler zu schreiben sind, die Summe des Stickstoffs, welcher bei der trocknen Destillation und nachherigem Ueberstreichen der Producte über glühenden Natronkalk in ammoniakalischen Producten erhalten wurde, und desjenigen, welcher in der Kohle zurückblieb, gleich war der in der Substanz überhaupt enthaltenen Menge, so kann in den angegebenen Fällen bei der trocknen Destilla-

sionsmenstruum schwimmt. Letzteres ist stets ein bedeutend vielfaches von der ersteren, welche höchstens ½ Zoll hoch den inneren Raum des Dialysators erfüllen sollte. Fehlerhafte Stellen des Pergamentpapiers lassen sich vor der Anwendung desselben leicht verbessern, indem man auf ihnen flüssiges Eiweiss aufträgt und dieses durch Erwärmen coagulirt. Man erkennt die untadelhafte Beschaffenheit der Membran daran, dass reines Wasser durch dasselbe nicht bald hindurchdringt und auf der Kehrseite feuchte Stellen bemerkbar sind.

Vielseitige Diffusionsversuche haben den Verf. zu der Ansicht geführt, dass sämmtliche lösliche Körper, die überhaupt diffundirbar sind, in zwei Abtheilungen zerfallen, di sich wesentlich durch die verschiedene Intensität ih Diffusionsvermögens unterscheiden. Die einen diffundi sehr leicht und schnell, die anderen äusserst schwierig langsam, und diese unterscheiden sich auch von ein durch die Aggregatform, in der wir sie für gewöhn kennen. Die krystallinischen Stoffe — unter den fe Materien — sind die leicht diffundirenden, die amorp die schwer durchgehenden, insonderheit wenn sie im dratzustande zu den *gallertartigen* gehören. Da für die l teren der Leim der ausgezeichnetste Repräsentant ist, bezeichnet der Verf. diese Abtheilung mit dem N *Colloidkörper*, während er die ersten *Krystalloidkörper* ne Die Colloidkörper sind oft viel leichter löslich in W als die Krystalloide und trotz dessen viel schwerer d sionsfähig, und andererseits sind sie doch selbst im g nenen Zustande ein Vehiculum für Diffusionserscheinun als wären sie eine wässrige Lösung. Zu dieser Classe Körpern gehören von den organischen vorzugsweise wichtigen Bestandtheile des Thierkörpers: Albumin, C Fibrin, Leim, ferner die Gummiarten: Dextrin, Stärke Gerbstoff, Caramel und eine grosse Anzahl sogena Extractivstoffe, von den unorganischen: die Hydrat Kieselsäure, Thonerde, Zinnsäure und mehrere, welche ter genauer erwähnt werden sollen. Die Colloide sind lich auch charakterisirt durch ihre leichte Veränderli vermöge deren sie zuweilen durch eine Reihe von]

den, dass das Chlornatrium beinahe drei Mal so schnell diffundirt als der Zucker. Ebenso ist die Diffusion der Salzsäure, des Bittersalzes, Eiweisses und Caramels geprüft und es stellen sich hierbei die *Zeiten gleicher Diffusion* etwa so:

Salzsäure	1
Chlornatrium	2,33
Zucker	7
Bittersalz	7
Eiweiss	49
Caramel	98

Aus einer 10procentigen Eiweiss- und Caramellösung war innerhalb 14 Tagen nichts bis in die 5. Schicht (von oben) gelangt, die 6. und 7. Schicht des Caramels enthielten 0,4 p.C., die entsprechende des Eiweisses keine wägbare Menge und erst die 8. Schicht des letzteren wies 0,01 p.C. auf.

In *Alkohol* geht die Diffusion weit langsamer vor sich als in Wasser. 10procentige Lösungen von Jod und essigsaurem Kali in 90procentigem Weingeist diffundirten in demselben übergeschichteten Medium in 7 Tagen das Jod bis zur siebenten, das essigsaure Kali bis zur zehnten Schicht (von oben), denn die nahezu gleichen Quantitäten beider Substanzen in den obersten Schichten verrathen eine Vertheilung dorthin nicht durch Diffusion, sondern durch Temperaturveränderungen des Weingeists.

Die *Diffusion zweier Körper in ein und derselben Flüssigkeit*, welche von besonderer Wichtigkeit für die Trennung derselben auf diesem Wege ist, geht nicht nach demselben Gesetz vor sich, wie die der isolirten Körper, die Ungleichheit in der Diffussibilität vergrössert sich vielmehr. Lösungen, welche je 5 p.C. Chlornatrium und Chlorkalium enthielten (Salze, deren Diffusionscoëfficienten sich wie 0,841 zu 1 verhalten) zeigten in 7 Tagen bei 12—13° C. folgende Vertheilung: Die vierte Schicht (von oben) enthielt 81,5 p.C. Chlorkalium, die ersten sechs Schichten in Summa 72 p.C. In der zehnten Schicht fanden sich gleiche Mengen beider Salze, und in den tieferen Schichten findet das umgekehrte Verhältniss statt.

Von 2procentigen Chlorkalium- unc
lösungen bedurften 0,6577 resp. 0,6533 Grn

KCl	101,75	Stunden	bei	15,5°	Relatio
	41,93	„	„	48,8°	„
NaCl	124,75	„	„	15,5°	„
	49,60	„	„	48,8°	„

Es scheint demnach, als ob das Dif
der Salzsäure für dieselbe Temperaturdiffer
nimmt, als das der Salze, und dass die I
Diffusion bei höheren Temperaturen gerin
scheint die höhere Temperatur zwar den A
zu beschleunigen, aber die Trennung ungl
der Körper nicht zu befördern. Für fol
mittelte der Verf. nachstehendes Verhältnis
fügten Temperatur:

KCl	bei 5,3° = 1,	bei 16,6° =		
NaCl	„ 5,3° = 1,	„ 17,4° =		
$\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}$	„ 5,3° = 1,	„ 17,4° =		
$\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}}$	„ 5,3° = 1,	„ 17,4° =		

Das Diffusionsvermögen vermindert si
peraturerniedrigung um $\frac{1}{41}$, 17,4° = 1 ge

Statt mit Wasser als Diffusionsmedi
Versuche mit einer Auflösung jener galle
angestellt, die Payen Gelose nennt. E
Lösung derselben, die beim Abkühlen in e
völlig gelatinirte, wurde über eine 10p
lösung geschichtet, die ebenfalls 2 p.C.
enthielt, und das Ganze, zum Ersta
Woche bei 10° stehen gelassen. Das
die Diffusion des Kochsalzes innerhal
einzelnen Schichten der Gelosegallert
gangen war, als in derselben Zeit in
Anwendung des chromsauren Kalis
lehrte durch den Augenschein, wie d
obersten Schichten der Gallerte alln
Andererseits zeigte sich bei Anwend
dieses Colloid nach einer Woche k
'ie Gallerte zu diffundiren.

oder 0,0005 Chlorwasserstoff oder eben so verdünnte Schwefelsäure enthielt. Die Salzsäure von 0,001 röthete das Lakmus in 5,7 Secunden bei 15°, die von 0,0005 in 10,4 Secunden, die Schwefelsäure von 0,001 in 9,1 Secunden, die von 0,0005 in 16,5 Secunden. Man kann daraus die Diffusionsgeschwindigkeit berechnen, vorausgesetzt, dass das Lakmus der Säure in der Membran nicht entgegenkommt, was nicht anzunehmen ist, da der Farbstoff sich in einer Colloidsubstanz befand.

Die Diffusionsresultate verschiedener organischer Substanzen sind in nachfolgender Uebersicht zusammengestellt. Die unter A verzeichneten Versuche sind in dem kleineren glockenförmigen Dialysator (s. oben) mit 10procentigen Lösungen angestellt, deren Höhenschicht auf der Membran 20 Mm. ausmachte; die unter B verzeichneten sind im grösseren Dialysator mit 2procentigen Lösungen und 10 Mm. Höhenschicht angestellt, beide innerhalb 24 Stunden bei 12°. Das Pergamentpapier in den Versuchen unter A blieb dasselbe und wurde nur nach jedem Versuch 24 Stunden in Wasser getaucht. Das Pergamentpapier in den Versuchen unter B wurde bei jedem erneuert.

A.

	Diffusat in Grm.	Relatives Diffusat.
Chlornatrium	7,500	1
Gummi arabic.	0,029	0,004
Stärkezucker	2,000	0,266
Rohrzucker	1,607	0,214
Milchzucker	1,387	0,185
Mannit	2,621	0,349
Glycerin	3,300	0,440
Alkohol	3,570	0,476
Stärkezucker	2,130	0,284

B.

	Diffusat in Grm.	Relatives Diffusat.
Chlornatrium	1,657	1
Pikrinsäure	1,690	1,020
Ammoniak	1,404	0,847
Theïn	1,166	0,703
Salicin	0,835	0,503
Rohrzucker	0,783	0,472
Amygdalin	0,517	0,311
Quercitronextract	0,305	0,184
Campecheholzextract	0,280	0,168
Catechu	0,265	0,159
Cochenilleextract	0,086	0,051
Gerbsäure	0,050	0,030
Lakmusextract	0,033	0,019
Caramel (gereinigt)	0,009	0,005

Bemerkenswerth sind die Effecte, welche der Verf. in Bezug auf die Reindarstellung mancher Colloidsubstanzen unorganischer Natur mittelst der Dialyse erzielte. Es wurden auf solchem Wege Reinigungen löslicher Körper von beigemischten krystallinischen Salzen ermöglicht, die sonst unübersteigliche Hindernisse darbieten, und Eigenschaften beobachtet, die sonst mehr oder weniger markirt sind.

Die *Kieselsäure*, welche nach Zusatz von kieselsaurem Natron zu einem grossen Ueberschuss verdünnter Salzsäure neben dem Chlornatrium in Lösung sich befindet, verlor auf dem Dialysator (10 Mm. hoch) in 24 Stunden 86 p.C. ihres Salzsäuregehaltes und in 4 Tagen sämmtliche Chlorverbindungen, und der Verlust an ihrer eignen Substanz betrug nur 5 p.C. Die von Salz und Säure befreite Lösung der Kieselsäure liess sich kochen ohne zu erstarren, stark concentriren in einem Kolben, nicht aber in offenem Gefäss. Sie war klar, farblos, geschmacklos, von schwach saurer Reaction und nicht zähflüssig, wird aber, wenn sie nicht ausnehmend verdünnt ist, nach einigen Tagen trübe und dann bald gallertartig fest und in Wasser unlöslich. Die Gallerte giebt selbst in geschlossenen Gefässen nach einigen Tagen Wasser ab und zieht sich dabei zusammen. Die Carbonate der Alkalien oder Erden, wenn sie nur zu etwa $\frac{1}{10000}$ gelöst sind, oder einige Blasen Kohlensäure erwirken die Erstarrung der Kieselsäurelösung in ganz kurzer Zeit, aber weder das Ammoniak noch neutrale oder saure Salze, noch Schwefel-, Salpeter- oder Essigsäure, noch Alkohol, Gummi, Caramel oder Zucker. Aber diese unwirksamen Substanzen schützen die Kieselsäure auch nicht, weder vor dem freiwilligen noch vor dem Gelatiniren durch die Carbonate der Alkalien. — Unter der Luftpumpenglocke bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdampft bildet das Kieselsäurehydrat eine glänzende, glasähnliche, durchsichtige Masse, die nach zweitägigem Trocknen über Schwefelsäure 22 p.C. Wasser enthielt und unlöslich in Wasser war.

Es existirte demnach eine gelatinöse (colloïdale) Kieselsäure, die löslich in Wasser ist, und eine, die unlöslich ist; der Verf. statuirt also zwei isomere Modificationen des

Kieselsäurehydrats, eine flüssige und eine gallertartige. Diesen entspricht die amorphe Kieselsäure, welche sowohl durch Glühen der gallertartigen wie durch Schmelzen als glasige Masse erhalten wird. Die Verbindungen, welche die lösliche Kieselsäure bildet, sind ihrerseits wiederum Colloidsubstanzen und sehr verschieden ven den anderen gewöhnlichen Silicaten, wie z. B. dem Wasserglas, welches wie andere krystallisirbare Salze leicht durch Membranen diffundirt. In den Salzen der löslichen Kieselsäure, dergleichen z. B. der durch Wasser nicht zersetzbare Niederschlag von 100 Kieselsäure mit 92 Leim ist, nimmt der Verf. eine Säure von viel höherem Atomgewicht an als die Kieselsäure sonst ist, und bezeichnet dergleichen Salze mit dem Namen Colli- oder Co-Silicate. Wir übergehen die näheren Angaben, die der Verf. sonst noch darüber macht, da die Zusammensetzungsverhältnisse kaum Aehnlichkeit mit stöchiometrischen haben, und bemerken nur noch, dass die lösliche Kieselsäure auch mit Albumin und reinem Caseïn Fällungen giebt.

So wie die Kieselsäure, so bietet nach dem Verf. auch die *Thonerde* zwei isomere lösliche Modificationen dar, die Thonerde und die Metathonerde, von denen wieder jede einen flüssigen und einen gallertartigen Zustand besitzt. Die Metathonerde ist jene zuerst von W. Crum durch Erhitzen des zweifach-essigsauren Salzes dargestellte Modification, die man aber auch mittelst Dialyse desselben erhitzten Salzes gewinnen kann. Nach dreizehntägigem Verweilen auf dem Dialysator ist die Essigsäure bis auf 2,8 p.C. verschwunden und die Flüssigkeit ist neutral gegen Reagenspapier, geschmacklos und wird durch sehr geringe Mengen von Salzen, Säuren und Basen coagulirt. Die so niedergeschlagene Thonerde (Metathonerde) wird durch Ueberschuss von Säuren nicht mehr gelöst und sie wirkt auch nicht als Beizmittel.

Die lösliche Thonerde unterscheidet sich von der löslichen Metathonerde durch ihre leichte Löslichkeit in Säuren, wenn sie gallertartig geworden, und durch ihre Eigenschaft als Beizmittel zu dienen. Sie ist eine höchst unbeständige Substanz im gelösten Zustande und gelatinirt

Lösliches Chromoxyd, auf ähnliche Weise wie das lösliche Eisenoxyd aus dem basischen Chlorid durch Dialyse bereitet enthielt in Lösung 1,5 Th. Salzsäure, war dunkelgrün und erstarrte entweder von selbst, oder nach Zusatz von höchst geringen Mengen solcher Substanzen, welche auch die Thonerde zum Gerinnen bringen. Die Lösung kann erhitzt und mit reinem Wasser verdünnt werden, ohne zu erstarren. Das gallertartig ausgeschiedene Chromoxydhydrat ist in Wasser nicht mehr löslich. — Ob es auch ein Metachromoxyd gebe, hat der Verf. nicht versucht.

Zinnsäure und *Metazinnsäure* sind beides Colloidalsubstanzen, aber sie existiren nicht in löslicher Form. Das mit Zinnsäure gesättigte Zinnchlorid wie die in Wasser gelöste salzsaure Metazinnsäure verlieren auf dem Dialysator ihren Chlorgehalt und es hinterbleiben gallertartige Massen, beide in Wasser unlöslich, aber die Zinnsäure löst sich in verdünnten Säuren, die Metazinnsäure nicht. — Auf gleiche Weise verhält sich die *Titansäure*.

Von den *Cyanverbindungen* des *Eisens* gehören das neutrale Berlinerblau, welches durch Eisenchlorid und Blutlaugensalz dargestellt wird und in neutralem Kalioxalat sich löst, ferner das Ferridcyaneisen, welches aus rothem Blutlaugensalz und Eisenchlorür bereitet wird und in neutralem Kalioxalat sich nicht löst, endlich das Kupfereisencyanür zu den colloidalen Substanzen, welche jedoch sehr schwer völlig zu reinigen sind. Am reinsten erhält man das Kupfereisencyanür, wenn es in so verdünnten Lösungen dargestellt wird, dass es sich nicht ausscheidet. Die braunrothe Lösung verliert durch Diffusion das Kalisalz und ist im durchfallenden Licht klar, im reflectirten trübe. Das Salz löst sich in $\frac{1}{4}$ Gewicht oxalsauren Ammoniaks, verliert aber auf dem Dialysator das Ammoniaksalz nicht wieder vollständig. Die wässrige Lösung des Ferrocyankupfers coagulirt leicht durch geringe Mengen Kali- oder Kupfersulfat, Salpetersäure, Salz-, Schwefel-, Oxal- und Weinsäure, letztere beiden erwärmt anzuwenden, nicht aber durch Essigsäure.

Zucker bildet mit einigen *Oxyden* colloidale Lösungen. Die bekannte Lösung des Kupferchlorids in Zucker und

Alkali verliert auf dem Dialysator die Säure und das Alkali, wird grün und besteht nun aus Kupferoxyd mit dem doppelten Gewicht Zucker. Diese Lösung absorbirt begierig Kohlensäure, wird äusserst leicht durch Salze oder Säuren gelatinirt und der bläulich-grüne Niederschlag besteht ausgewaschen aus Kupferoxyd mit halb so viel Zucker. Wenn die grüne Lösung erhitzt wird, so fällt ein bläulichgrüner Niederschlag, ohne dass Kupferoxydul sich bildet, lässt man sie eintrocknen, so entstehen smaragdgrüne Häutchen, die durch Alkohol sich nicht verändern, durch Wasser aber in die gelatinöse Verbindung zersetzt werden.

Aehnlich entsteht eine Verbindung des *Zuckers* mit *Eisenoxyd*. Die lösliche Verbindung zersetzt sich nach längerem Verweilen auf dem Dialysator von selbst oder bei Zusatz von schwefelsaurem Kali sogleich zu einer gallertartigen Masse, die etwa 22 p.C. Zucker enthält.

Die auf analoge Art gewonnene Lösung von *Uranoxyd* und *Zucker* hat eine tief orangegelbe Farbe und ist beständiger, auch nach dem Gerinnen durch Salze in reinem Wasser ziemlich stark löslich.

Die Verbindung des *Zuckers* mit *Kalk* scheint nur bei erhöhter Temperatur colloidal, denn sie geht kalt durch das Diaphragma, wiewohl nur sehr langsam.

Von den Monoxyden wurden Zink- und Kupferoxyd in ammoniakalischer Lösung geprüft, und sie gingen durch Colloid-Membranen hindurch, wenn das äussere Wasser Ammoniak enthielt.

Die Reinigung des *arabischen Gummis* durch Diffusion gelingt sehr leicht. Die mit 4—5 p.C. Salzsäure versetzte concentrirte Gummilösung verliert auf dem Dialysator alles Unorganische und es hinterbleibt reine Gummisäure. Die bei 100° getrocknete Masse, welche in Wasser sich nicht löst, sondern blos aufschwillt, betrachtet der Verf. als die gallertartige Form der Gummisäure, nicht als eine besondere Modification. Eine Lösung von Gummisäure wird durch Leimlösung in öligen Tropfen gefällt, die zu einer Gallerte erstarren. Diese Verbindung verflüssigt sich schon bei 25° und löst sich ein wenig in reinem Wasser, noch besser in Leimlösung. Sie besteht bei 100° getrocknet aus

37 p.C. Leim und 63 p.C. Gummi und enthält als Gallerte 83,5 p.C. Wasser. Gewöhnliche Gummilösung wird durch Leim nicht gefällt.

Die Reinigung des *Caramels* gelingt durch Diffusion am besten, wiewohl es auch und zwar in kürzerer Zeit durch Ausfällen mittelst Alkohols sich rein darstellen lässt. Das rohe Caramel entlässt auf dem Dialysator zuerst einige färbende Substanzen und hinterlässt schliesslich eine sehr dunkel gefärbte Lösung, die gummiartig ist und beim Stehen gelatinirt, beim Verdampfen im Vacuo zu einer glänzenden schwarzen Masse eintrocknet. Diese Masse ist zähe und elastisch, so lange sie noch etwas Wasser enthält, ganz eingetrocknet und selbst bis 120^0 erhitzt, bleibt sie in Wasser löslich wie die Gallerte. Verdampft man aber die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne, dann wird der Rückstand in heissem und kaltem Wasser unlöslich. Der Kohlenstoffgehalt ist im löslichen wie im unlöslichen Caramel derselbe, nämlich 54,6 p.C., am nächsten der Zusammensetzung $C_{24}H_{15}O_{15}$ entsprechend. Die Lösung des Caramels ist neutral und geschmacklos nnd wird eben so leicht durch andere Substanzen coagulirt wie die Kieselsäure und Thonerde, auch durch Alkohol, und dann bildet es eine bräunlich schwarze pulvrige in Wasser unlösliche Substanz. Am rohen Caramel bemerkt man die leichte Gerinnbarkeit seiner Lösung nicht, weil die noch beigemengten Antheile von Zucker und anderen braunen Substanzen schützend wirken.

Das unlösliche Caramel lässt sich durch verdünnte Kalilösung, worin es aufschwillt, löslich machen, indem man es erwärmt. Das Kali, welches damit eine Verbindung eingeht, entfernt sich durch Dialyse zum Theil, nach Zusatz von Essigsäure vollständig. Das Diffusionsvermögen des reinen Caramels ist geringer als das des Gummis.

Eiweiss von Salzen zu befreien gelingt auf keine Weise besser als durch Dialyse. Das mit Essigsäure versetzte Eiweiss verliert in wenigen Tagen seinen Aschengehalt vollständig, aber es enthält alsdann noch Schwefel, der offenbar zu seiner wesentlichen Zusammensetzung gehört. Das durch Diffusion von Essigsäure völlig freie Albumin reagirt sauer und coagulirt in der Wärme die Milch.

Das nach Würtz's Verfahren dargestellte reine Eiweiss ist eine äusserst schwierig diffundirende Substanz, selbst wenn sie mit Kali- oder Natronlösung versetzt ist. Im letzteren Falle geht sogar das ganze Alkali durch Diffusion weg und das Eiweiss hinterbleibt rein auf dem Dialysator.

Das reine Albumin und das reine Gummi fällen eine Emulsinlösung, die unreinen Materien aber nicht. Die weissen undurchsichtigen Niederschläge sind pulvrig und lösen sich in Essigsäure.

Coagulirtes reines Albumin ist eine Diffusionsmembran, welche eine Einweisslösung gar nicht durchlässt, während sie Salze leicht durchlässt. In einem Versuch, in welchem zwei mit Eiweisslösung getränkte und in Dampfhitze behandelte Kattunstücken die Scheidewand des Dialysators bildeten, diffundirten in 12 Tagen von 40 Grm. Hühnereiweiss 0,243 Grm. und diese bestanden hauptsächlich aus Salzen, nebst ein wenig organischer Materie, die aber durch Hitze nicht gerinnbar war.

Höchst beachtenswerth ist *die Trennung der arsenigen Säure und einiger anderer Gifte* von einem Gemisch colloidaler organischer Substanz vermittelst Diffusion. Folgende Versuche hat der Verf. in dieser Richtung angestellt. Der Dialysator hatte eine Membran von 16 Quadratzoll, das Volum der zu dialysirenden Flüssigkeit betrug ungefähr 50 C.C. und bildete eine $\frac{2}{10}$ Zoll hohe Schicht, dass äussere Wasser betrug das 20fache Volum von dem der diffundirenden Flüssigkeit.

a) Eine $\frac{1}{2}$ procentige Lösung arseniger Säure in reinem Wasser gab nach 24 Stunden ein Diffusat, welches 95 p.C. der vorhandenen Säure enthielt (als Schwefelarsen gefällt).

b) Eine eben solche Lösung, mit $\frac{1}{4}$ Volum von Hühnereiweiss vermischt, gab ein Diffusat mit 85,6 p.C. arseniger Säure.

c) Eine 1procentige Lösung von arseniger Säure, die 10 p.C. Gummi enthielt, gab 81,2 p.C. arseniger Säure im Diffusat, und nach weiteren 24 Stunden noch mehr, ohne dass Gummi ausgetreten wäre. Dieselbe Lösung arseniger Säure ohne Gummi liess in 24 Stunden 90 p.C. diffundiren.

d) Eine Lösung von $\frac{1}{2}$ p.C. arseniger Säure und 1 p.C. Hausenblase, welche auf dem Dialysator gelatinirte, lieferte im Diffusat 83,6 p.C. arseniger Säure, ohne dass Leim durchging.

e) Ein Coagulum, von 50 Grm. Eiweiss mit 0,01 Grm. arseniger Säure bereitet, wurde in Stücke zerschnitten und mit 50 Grm. Wasser auf den Dialysator gebracht. Nach 24 Stunden enthielt das Diffusat 80 p.C. der arsenigen Säure.

f) 100 Grm. Milch mit 0,01 Grm. arseniger Säure liessen in 24 Stunden 0,008 Grm. der Säure diffundiren und die Salze und den Zucker der Milch aber kein Casein.

g) Porterbier mit $\frac{1}{10000}$ arseniger Säure liess auf einem Dialysator von 8 Zoll Durchmesser in 24 Stunden die Hälfte der Säure diffundiren. Das äussere Wasser war schwach gelblich gefärbt und gestattete ohne Weiteres nach dem Einengen die Fällung der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff.

h) Defibrinirtes Blut mit $\frac{1}{4000}$ arseniger Säure, wie vorher behandelt, liess im Diffusat eben so leicht die Säure erkennen.

i) Thierische Eingeweide, mit so wenig arseniger Säure wie in früheren Versuchen vermischt, zerschnitten, 24 Stunden mit warmem Wasser digerirt und dann auf den Dialysator gebracht, gaben ein Diffusat so frei von thierischen Materien, dass die Reaction auf arsenige Säure nicht im mindesten maskirt war. Die Digestion darf nicht in zu hoher Temperatur geschehen.

k) Defibrinirtes Blut oder Milch mit $\frac{1}{10000}$ *Brechweinstein* versetzt, gab im Diffusat eben so deutlich das Antimonoxyd zu erkennen, wie vorher die arsenige Säure.

l) Organische Flüssigkeiten mit etwas *Strychnin* und Salzsäure versetzt, liessen im Diffusat das Strychnin sehr gut nachweisen.

Ueber den *Colloidalzustand der Materie* spricht der Verf. schliesslich folgende Ansichten aus:

„Es ist ein wesentlich verschiedener Molekularzustand, welcher die Colloide und die Krystalloide kennzeichnet, nicht blos in der Differenz des Amorphen (oder Gelatinösen)

und Krystallisirten besteht der Unterschied derselben. Die Verschiedenheit erstreckt sich auch auf die Lösungen beider, ja selbst der Act der Lösung ist bei den Colloiden in der Zeitdauer bedeutend verlangsamt. Obwohl die Colloide in concentrirten Lösungen eine dickliche gummiartige Consistenz im Allgemeinen besitzen, so zeigen sie doch untereinander in ihrem Verhalten gegen Wasser grosse Verschiedenheiten; die einen sind löslich, die anderen nicht, die einen gelatiniren, die anderen nicht; aber alle besitzen in Lösung eine schwache Verwandtschaft zum Wasser, werden daher leicht durch andere Körper ausgefällt und alle gehen nur langsam oder auch gar nicht durch Diffusionsmembranen. Daher scheinen sie auch geschmacklos, weil die Geschmacksnerven mit einer Colloidschicht überlagert sind, welche gelöste Colloide nicht durchlässt. Alle Colloide sind die vorzüglichsten Diaphragmen für Diffusionsvorgänge, indem das Wasser, welches sie lose gebunden enthalten, das Spiel des Diffusionsprocesses ermöglicht. Die Krystalloide entziehen dieses Wasser Molekül für Molekül und wandern durch die gelatinöse Scheidewand des Colloids allmählich hindurch. Ein anderes Colloid kann dieses Wasser vermöge seiner schwachen Verwandtschaft nicht entziehen und ist desshalb nicht diffusionsfähig. Trotz alledem giebt es Fälle, in denen man die Wasserentziehung Seitens eines Colloids statuiren muss. Dahin gehört der bekannte Sömmering'sche Versuch der Concentration des wässrigen Alkohols durch thierische Blase. Und in diesem nimmt der Verf. auch die Zersetzung eines Krystalloidhydrats (des Alkohols mit $6\dot{H}$) durch ein Colloid an.

Die freiwillige Umwandlung der gelösten Colloide zu gallertartigen Hydraten, so wie die plötzliche Versetzung in diesen Zustand durch andere Substanzen, die dabei keine Verbindung mit ihnen eingehen, ist noch weiter zu studiren. Ebenso das Durchwandern eines Colloids durch eine heterogene Substanz, was der Verf. mit dem sogenannten Cämentationsprocess vergleicht.

Auch das Eis rechnet der Verf. zu den Colloiden, wenn es in Berührung mit Wasser bei 0^0 entsteht. Es ist dann

glasig im Bruch, hat gewisse Elasticität und Neigung zum Zerspringen, wie trocknendes Gummi, und eine gewisse Elasticität (wie sie Forbes für die Gletscher bekanntlich annahm).

Der Diffusionsvorgang durch eine Colloidmembran beruht, wie oben angeführt ist, auf Wasseraufnahme und Wasserabgabe Seitens der Scheidewand. Dabei ist das im Dialysator befindliche diffusible Medium nur in so fern von Einfluss, als durch die Natur desselben die Wasseranziehung der Membran verändert wird. In reinem Wasser saugen die Membranen mehr Wasser auf als in Salzlösungen, und wenn daher reines Wasser den Dialysator umgiebt und im Innern desselben eine Salzlösung sich befindet, so wird letztere die innere Seite der Membran, wenn sie von aussen her voll gesogen ist, contrahiren und zur Abgabe eines Antheils Wasser zwingen, d. h. es endosmosirt Wasser. Andererseits aber wirkt die allmähliche Durchdringung des Salzes durch die Membran der Endosmose entgegen und der höhere Stand der Flüssigkeit im Innern wird nicht entsprechend gesteigert. Befinden sich dagegen colloidale Substanzen im Dialysator, selbst trockne, so ist die Endosmose viel beträchtlicher, weil das innere gelöste Colloid nicht durch die Membran hindurchgeht. In diesem Fall also ist nur Strom des Wassers von aussen nach innen vorhanden.

Die mannigfaltigsten Veränderungen in der Diffusion können eintreten, wenn Scheidewände colloidaler Stoffe durch chemische Wirkungen bald Contractionen, bald Aufschwellungen erleiden. Diess ist aber weiteren Untersuchungen vorbehalten.

X.

Ueber die Anwendung der Dialyse zur gerichtlich-chemischen Ausmittelung der arsenigen Säure.

Von

L. A. Buchner.

(Aus Buchner's N. Repertorium für Pharmacie. Bd. XI, p. 289. Vom Verf. mitgetheilt.)

Graham sagt schon in seiner ausgezeichneten Abhandlung über die Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse*), dass sich die Dialyse, d. h. die mittelst Diffusion durch eine Scheidewand von gallertartiger Substanz (Pergamentpapier) bewirkte Scheidung der Krystalloidsubstanzen von amorphen Stoffen (Colloidsubstanzen), mit Vortheil anwenden lasse, um arsenige Säure und Metallsalze, auch Strychnin, überhaupt alle löslichen Gifte von Lösungen amorpher organischer Substanzen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu scheiden. Er erwähnt mit Recht, dass dieses Verfahren den Vortheil habe, dass keine metallische Substanz, kein chemisches Reagens irgend einer Art zu der die organischen Substanzen enthaltenden Flüssigkeit gebracht wird. Die von Graham beschriebene Vorrichtung, um dieses Verfahren in Anwendung zu brinist äusserst einfach.

Man giesst die die organischen Substanzen enthaltende Flüssigkeit ½ Zoll hoch in einen Dialysator, welcher aus einem 10 bis 12 Zoll in Durchmesser habenden, mit Pergamentpapier bespannten Reif aus Guttapercha besteht. Den Dialysator lässt man dann in einem grösseren Gefässe schwimmen, welches ein etwa vierfach grösseres Volum Wasser enthält, als das Volum der Flüssigkeit in dem Dia-

*) Siehe die vorstehende Abhandlung.

lysator beträgt. Nach 24 Stunden findet man das äussere Wasser in dem grösseren Gefässe im Allgemeinen farblos; nach dem Concentriren desselben durch Eindampfen kann man zur Anwendung der geeigneten Reagentien, um das Metall aus der Lösung zu fällen und abzuscheiden, schreiten. Die Hälfte bis drei Viertel der in der auch organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeit gewesenen diffusibelen Krystalloidsubstanzen finden sich, wie sich Graham überzeugt hat, im Allgemeinen in dem äusseren Wasser.

Graham beschreibt mehrere Versuche, bei welchen verschiedene organische Substanzen, wie Eiweiss, Milch, Leim, Porter, defibrinirtes Blut, thierische Eingeweide etc. mit kleinen Mengen arseniger Säure, sowie auch mit Brechweinstein und Strychnin (in salzsaurem Wasser gelöst) versetzt wurden, und welche beweisen, dass sich die Dialyse zu allgemeiner Anwendung für die Darstellung einer Flüssigkeit eignet, welche mittelst chemischer Reagentien auf ein unorganisches oder organisches Gift zu prüfen ist. Zu diesen Versuchen wurde im Allgemeinen ein 4zölliger, glockenförmiger gläserner, in Wasser hängender oder darin auf einem Gestelle ruhender Dialysator angewendet, dessen Scheidewand eine Fläche von 16 Quadratzoll oder etwa $\frac{1}{100}$ Quadratmeter hat. Das Volum der in den Dialysator gebrachten Flüssigkeit betrug 50 C.C. und bildete also im Dialysator eine 5 Mm. oder etwa 0,2″ tiefe Schicht. Das Volum des äusseren Wassers (im grösseren Gefässe) betrug nicht weniger als 1 Liter, oder das 20fache von dem Volum der Flüssigkeit im Dialysator.

Es ist mir nicht bekannt, ob diese sinnreiche Graham'sche Methode schon von Anderen in gerichtlich-chemischen Fällen selbst benutzt wurde, aber meine eigenen zahlreichen gerichtlich-chemischen Untersuchungen gaben mir Gelegenheit genug, mich von der Vortrefflichkeit derselben überzeugen zu können. Ich will von meinen Erfahrungen nur ein Paar mittheilen, um zu beweisen, wie sehr das Graham'sche Verfahren zur Ausmittelung der arsenigen Säure in den Flüssigkeiten und Eingeweiden der damit vergifteten Individuen geeignet ist.

Im vergangenen Frühjahr gingen auf einem kleinen Landgute mehrere Hühner zu Grunde, und da der Verdacht rege wurde, dass diese Thiere vergiftet worden seien, so schickte der Untersuchungsrichter die Eingeweide von zweien derselben zur chemischen Untersuchung. Nachdem bei genauer Besichtigung des aus Gerstenkörnern und Kieselsteinchen bestehenden Mageninhaltes keine weissen Körnchen von arseniger Säure wahrgenommen werden konnten, wurden die Gedärme des einen Huhnes zerschnitten, mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert worden war, angerührt und in den Dialysator gegeben. Nach Verlauf von 24 Stunden war durch das Pergamentpapier hindurch nebst Salzsäure schon so viel arsenige Säure in das vorgeschlagene Wasser übergegangen, dass Schwefelwasserstoff darin einen gelben Niederschlag von reinem Dreifach-Schwefelarsen hervorbrachte. Das vorgeschlagene Wasser wurde täglich durch neues ersetzt und jedes Mal mit Schwefelwasserstoff geprüft. Es dauerte länger als 8 Tage, bis dieses Reagens keine Trübung sondern nur noch eine gelbliche Färbung hervorbrachte. Die Menge des nach dieser Zeit aus dem vereinigten Wasser ausgefällten Schwefelarseniks betrug 2,932 Grane, was 2,352 Granen arseniger Säure entspricht. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass diess nicht die ganze, sondern nur die grössere Menge der im Darmkanal des einen Huhnes enthaltenen arsenigen Säure ist. Kropf und Magen der beiden Hühner enthielten übrigens, wie die Destillation mit Salzsäure zeigte, nur noch höchst wenig arsenige Säure.

Einige Wochen nach dieser Untersuchung erhielt ich von demselben Untersuchungsrichter Theile von der Leiche einer Frauensperson, welche am 19. März dieses Jahres sich eines von den auf diesem kleinen Landgute gefallenen Hühnern, nicht ahnend, dass diese Thiere durch Gift zu Grunde gegangen seien, zurichtete und davon einen Theil verzehrte, worauf sie sehr krank wurde und am 29. April starb. Zwischen dem Genusse des Huhnes und dem Tode liegt also ein Zeitraum von 41 Tagen. Da unter diesen Umständen vermuthet werden durfte, dass alles Gift in das Blut und dadurch in die zweiten Wege übergegangen sei,

so bestimmte der die Obduction vornehmende Gerichtsarzt, dass nicht der Magen und Darmkanal, sondern nur etwas geronnenes Blut aus der rechten Herzkammer und Stücke von den beiden Lungenflügeln zur chemischen Untersuchung überschickt werden. Die Leber konnte also von mir nicht geprüft werden.

Ich erwärmte einen Theil des Blutgerinnsels aus dem Herzen und einen Theil der zerschnittenen Lungenstücke mit Wasser, welchem ich etwas Aetzkali zusetzte, um das Ganze flüssig zu machen. Die alkalische Flüssigkeit wurde hierauf in den Dialysator gegossen. Nach einigen Tagen wurde das vorgeschlagene Wasser mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, hierauf mehrere Stunden hindurch an einem mässig warmen Orte sich selbst überlassen. Der binnen dieser Zeit gebildete geringe Schwefelniederschlag wurde durch concentrirte Salpetersäure oxydirt, worauf man die überschüssige Säure verdampfen liess und den mit reiner Schwefelsäure versetzten Rückstand nach dem Marsh'schen Verfahren prüfte. Das Resultat dieser Prüfung war ein in der glühenden Röhre allmählich entstehender, zwar schwach aber doch ganz deutlich glänzender Arsenspiegel.

Es versteht sich wohl von selbst, dass hier von einer quantitativen Bestimmung des Arseniks keine Rede sein konnte. Uebrigens war auch diess Mal nicht alle arsenige Säure durch das Pergamentpapier hindurchgegangen, denn als der alkalische Rückstand im Dialysator mit Salpetersäure neutralisirt und noch mit etwas Salpeter versetzt, eingetrocknet und in einen glühenden Tiegel eingetragen, hierauf die verpuffte Masse mit überschüssiger reiner Schwefelsäure erhitzt und nach dem Verdünnen mit Wasser nach dem Marsh'schen Verfahren geprüft wurde, erhielt man in der glühenden Röhre noch einen nach einiger Zeit sichtbar werdenden geringen Anflug von Arsenik.

Obige Untersuchung spricht nicht nur für die grosse Tauglichkeit der Dialyse zur Ausziehung der arsenigen Säure aus den Organen und aus dem Blute, selbst wenn ihre Menge nur eine höchst geringe ist, sondern sie beweist auch wieder, wie lange dieses Gift, wenn es einmal in das

Blut übergegangen ist, zur vollkommenen Ausscheidung aus dem Organismus braucht. Einundvierzig Tage, welche vom Genusse des mit arseniger Säure vergifteten Huhnes an bis zum Tode der Person verstrichen, waren nämlich trotz der inzwischen häufig stattgehabten Entleerungen nicht hinreichend, alles Gift aus dem Körper zu entfernen, obwohl die Person sicherlich nur wenig arsenige Säure mit dem verzehrten Huhn in den Leib bekam. Es muss nämlich angenommen werden, dass bei der Zubereitung des Huhnes die Gedärme und damit auch der grösste Theil des Giftes entfernt wurden, und dass somit die fragliche Person nur von der ins Blut des Huhnes übergegangenen arsenigen Säure vergiftet wurde.

Ich habe mich noch öfter der Dialyse mit Vortheil zur gerichtlich-chemischen Ausmittelung der arsenigen Säure bedient, so erst jüngst wieder bei der Untersuchung der Eingeweide und des Mageninhaltes einer an allen Symptomen einer Arsenikvergiftung verstorbenen Person. Der flüssige Mageninhalt zeigte am Grunde mehrere Quecksilberkügelchen und ausserdem schwarzgraue glänzende Theilchen, welche die nähere Untersuchung als metallisches Arsenik erkannte, wesshalb angenommen werden muss, dass die Vergiftung mit Fliegenstein geschah. Dieser Mageninhalt liess bei der Dialyse während weniger Tage so viel arsenige Säure durch das Pergamentpapier hindurchgehen, dass aus dem vorgeschlagenen Wasser 1,200 Gran Schwefelarsenik gefällt wurde, was 0,966, also nahezu einem Gran arseniger Säure entspricht.

Ich bediene mich zu meinen dialytischen Versuchen weitmündiger sogenannter Zuckergläser, wie man solche zum Aufbewahren eingemachter Früchte zu benutzen pflegt. Der Boden dieser Gläser wird abgesprengt, damit man die zu untersuchende Flüssigkeit hineingiessen kann; die nach abwärts gekehrte Mündung aber ist mit befeuchtetem Pergamentpapier bespannt, dessen Durchmesser um ein paar Zoll grösser als jener der Glasmündung ist, so dass man das Papier noch über die Mündung des Gefässes emporstülpen kann, worauf es unten an der Mündung und oben mit Bindfaden befestigt wird. Dieser Dialysator wird dann

mit der zu untersuchenden Flüssigkeit in eine Schale gestellt, welche so viel Wasser enthält, dass dieses wenige Linien über die verschlossene Mündung des Dialysators emporragt.

Die Dialyse bietet bei ihrer Anwendung zu gerichtlichchemischen Untersuchungen noch den Vortheil dar, dass die zu untersuchenden Gegenstände nicht verändert werden und desshalb noch zu jedem anderen Versuche, den man damit vornehmen will, benutzt werden können.

XI.
Ueber die Polysulfurete des Strontiums und Calciums.

Von

Emil Schöne.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Juni 1862.)

Nach dem was früher über die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden bekannt war, galt das *Pentasulfuret* für die ausgezeichnetste höhere Schwefelungsstufe. Berzelius hat die Existenz derselben in den mit Schwefel gesättigten Lösungen der Sulfurete festgestellt. Vereinzelte Angaben sind noch von Gay-Lussac über *Zweifach-Schwefelstrontium*, von Herschell über *Zweifach-Schwefelcalcium* und von H. Rose über eine *Verbindung des Kalks mit Fünffach-Schwefelcalcium* vorhanden.

Es ist bereits früher*) hinsichtlich des Baryums nachgewiesen, dass dasselbe sich allerdings mit 5 Aeq. Schwefel verbinden kann, dass aber das Pentasulfuret nur in Lösung besteht, und dass dasselbe beim Abdampfen sich spaltet in

*) Pogg. Ann. CXII, 193.

Vierfach-Schwefelbaryum und Schwefel, welche beide nebeneinander auskrystallisiren. Das *Tetrasulfuret* muss wegen seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit und wegen seiner Beständigkeit für die hauptsächlichste höhere Schwefelungsstufe des Baryums angesehen werden. Das krystallisirte Vierfach-Schwefelbaryum enthält 1 Aeq. Wasser. Was eine andere Schwefelverbindung des Baryums, welche 7 Aeq. Schwefel auf 4 Aeq. Baryum enthält, anlangt, so sind Gründe vorhanden, dieselbe für eine Doppelverbindung von Einfach- und Vierfach-Schwefelbaryum zu halten.

Es war die Aufgabe, zu untersuchen, ob hinsichtlich der höheren Schwefelungsstufen, welche auf nassem Wege entstehen (auf trocknem Wege lassen sich vom Strontium und Calcium keine Polysulfurete erhalten), eine Analogie zwischen Baryum einerseits und Strontium und Calcium andererseits Statt hat.

I. Strontiumpolysulfurete.

Die Untersuchungen über die Verbindungen des Schwefels mit dem Strontium haben in der That ergeben, dass eine Analogie mit denjenigen des Baryums besteht. Ausserdem ist bei dem Vierfach-Schwefelstrontium noch die bei dem Vierfach-Schwefelbaryum nicht bemerkte Eigenschaft, mit dem Oxyd zusammenzukrystallisiren und Oxytetrasulfuret zu bilden, beobachtet worden.

a) *Vierfach-Schwefelstrontium.*

Wenn 1 Aeq. Schwefelstrontium mit 3 Aeq. Schwefel (was sehr nahe 5 Theilen von jenem und 4 Theilen von diesem entspricht) in Wasser gelöst, und die Lösung bei Temperaturen *nicht über* 17° C. verdunstet wird, so bekommt man zuletzt einen bränlich rothen, zähen Syrup. Derselbe ist eine Verbindung von Vierfach-Schwefelstrontium mit 6 Aeq. Wasser. Bei ungefähr 8° C. erstarrt er zu einer strahlig krystallinischen, gelblich rothen Masse. Die letztere schmilzt erst wieder bei 25° C. Man kann das Vierfach-Schwefelstrontium mit diesem Wassergehalt auch in schön ausgebildeten Krystallen erhalten, wenn man das nur 2 Aeq. Wasser enthaltende, warzenförmige Tetrasulfuret

in eine Flasche legt, darüber den Syrup, welcher 6 Aeq. Wasser enthält, giesst, und darauf endlich vorsichtig eine jedoch nur sehr geringe Schicht von Wasser bringt; in dem verschlossenen Glase wachsen dann auf der am Boden liegenden, festen Masse bei einer Temperatur nicht viel über 0° schöne, grosse, orangegelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle an. — Diese Verbindung ist sowohl in fester wie flüssiger Form sehr stark hygroskopisch; sie nimmt, einer feuchten Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt, mehr als ihr eigenes Gewicht an Wasser auf. Wird der Syrup erwärmt, so wird er dünnflüssiger und dunkler. Bei 100° C. entlässt er 4 Aeq. Wasser: zurück bleibt eine feste, gelbe Masse, welche Tetrasulfuret mit 2 Aeq. Wasser ist. In Wasser und Alkohol ist der Syrup oder die erstarrte Masse löslich. Die atmosphärische Luft verhält sich gegen die Lösung wie gegen die der übrigen Polysulfurete, d. h. es entsteht unterschwefligsaurer Strontian, während sich Schwefel und etwas kohlensaurer Strontian ausscheiden. Unter gewissen Umständen ist die Einwirkung jedoch etwas anders, wie weiter unten beschrieben werden wird.

Das Vierfach-Schwefelstrontium bleibt mit 2 Aeq. Wasser zurück, wenn das mit 6 Aeq. versehene bei 100° erhitzt wird. Ausserdem scheidet es sich, wenn der Syrup, welcher 6 Aeq. Wasser enthält, unter der Luftpumpe bei einer Temperatur *über* 17° C., am besten bei 20—25° C., weiter concentrirt wird, sehr allmählich als hellgelbe Masse aus, die sich zu Warzen ordnet. Häufig bekommt man im Vacuum eine übersättigte Lösung; giesst man dieselbe in eine Flasche und lässt sie verschlossen stehen, so wachsen die Warzen nach einigen Tagen in der Flüssigkeit in ähnlicher Weise an, wie die Korallen im Meere. Wird dieses Tetrasulfuret über 100° C. erhitzt, so zersetzt es sich mit seinem Krystallwasser in ganz ähnlicher Weise, wie das krystallisirte Vierfach-Schwefelbaryum*). Gegen Schwefelkohlenstoff verhält es sich indifferent.

Diese Tetrasulfurete des Strontiums sind wegen ihrer

---

*) Pogg. Ann. CXII, 239.

grossen Neigung zu zerfliessen und wegen ihrer Empfindlichkeit gegen den Sauerstoff der Luft sehr unbeständig.

b) Strontiumoxytetrasulfuret.

In einer Anmerkung zu einer Arbeit von Herschell giebt Gay-Lussac*) an, dass, als er eine Lösung von Schwefelstrontium an der Luft stehen liess, er dunkelbraunrothe, rhomboëdrische Krystalle bekommen habe. Er hält dieselben für Zweifach-Schwefelstrontium.

So einfach, wie Gay-Lussac angiebt, entsteht die Verbindung nicht. Es sind noch gewisse Bedingungen zu ihrer Entstehung nöthig, nämlich einmal, dass die Lösung des Schwefelstrontiums, und zwar des Vierfach-Schwefelstrontiums, sehr concentrirt ist, und dann, dass die Einwirkung der Luft eine gewisse Grenze, über die hinaus Oxydationsproducte entstehen, nicht überschreite. Am besten erhält man die Krystalle, wenn man eines der oben beschriebenen Tetrasulfurete an der Luft so lange zerfliessen lässt, als die dadurch entstandene Flüssigkeit noch nicht zu dünnflüssig geworden ist, oder, was noch etwas vortheilhafter ist, wenn man eine Lösung des Tetrasulfurets in starkem Alkohol einer langsamen Einwirkung der Luft aussetzt. Sie sind nur sehr schwierig rein von anderweitigen Oxydationsproducten zu erhalten, und die Ausbeute ist immer nur sehr gering. Sie sind schön rubinroth gefärbt und durchsichtig. Ihre Form ist scheinbar ein Rhomboëder.

Was die chemische Zusammensetzung betrifft, so ergaben die Analysen allerdings, dass auf 1 Aeq. Strontium 2 Aeq. Schwefel und 6 Aeq. Wasser kommen. Indessen sprechen anderweitige Gründe gegen die Annahme Gay-Lussac's, dass die Substanz Disulfuret sei. Nämlich sowohl die Art ihrer Entstehung wie der Umstand, dass bei den Analysen sich ein Verlust von mehr als 3 p.C. ergab, deutet darauf hin, dass ausser den bestimmbaren Substanzen noch Sauerstoff in der Verbindung sei. Da sich nachweisen lässt, dass von ihm Nichts an Schwefel gebunden

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 1820. t. XIV, p. 362.*

ist*), so muss er allein an Strontium gebunden sein. In der That, wenn die Krystalle mit wenig Wasser behandelt werden, so entsteht eine gelbe Lösung, während ein weisser, flockiger, schwerer löslicher Körper, welcher Strontianhydrat ist, zurückbleibt. Da in der gelben Lösung kein Sulfhydrat vermittelst Mangansulfatlösung nachzuweisen ist, so ist klar, dass diese Strontianerde in der Verbindung als solche vorhanden ist, d. h. dass die Substanz Oxypolysulfuret ist. Welches Polysulfuret in der Doppelverbindung ist, lässt sich aus den Analysen, welche vermittelst Oxydation gemacht waren, nicht bestimmen. Es lassen sich, je nachdem man verschiedene Schwefelungsstufen darin annimmt, verschiedene Formeln aufstellen, die alle genügend zu den durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmen. Eine Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem Schwefel, welcher als Schwefelwasserstoff durch Salzsäure aus der Verbindung entwickelt wird, und demjenigen, welcher sich dabei frei ausscheidet, war wegen der geringen Ausbeute an reiner Substanz nicht auszuführen. Da indessen das Tetrasulfuret die vorzüglichste Schwefelungsstufe der Metalle der alkalischen Erden ist, und da vom Calcium ähnliche Oxypolysulfurete, in denen Tetrasulfuret nachgewiesen ist (siehe unten), bestehen, so ist Grund vorhanden, in der in Rede stehenden Doppelverbindung Vierfach-Schwefelstrontium anzunehmen. Und dann wären die Krystalle eine Verbindung von 1 Aeq. Strontianerde mit 1 Aeq. Vierfach-Schwefelstrontium und 12 Aeq. Wasser ($SrO, SrS_4 + 12HO$). Dieses Oxytetrasulfuret ist beständiger als das Tetrasulfuret, doch kann es der andauernden Einwirkung der atmosphärischen Luft auch nicht widerstehen.

c) Fünffach-Schwefelstrontium.

Das Vierfach-Schwefelstrontium löst, wie das Vierfach-Schwefelbaryum, noch Schwefel auf, und zwar enthält eine

---

*) Eine Lösung der Krystalle mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure versetzt, giebt keine Entwickelung von schwefliger Säure. In dem vom Schwefelarsen Abfiltrirten entsteht, auch nach der Behandlung mit Chlor, durch Chlorbaryum kein Niederschlag.

kalte mit Schwefel gesättigte Lösung auf 1 Aeq. Strontium 5 Aeq. Schwefel (Berzelius). In der Kochhitze löst dieses Fünffach-Schwefelstrontium noch mehr Schwefel auf, der sich beim Erkalten als α-Schwefel wieder ausscheidet.

Wenn eine Lösung von Strontiumpentasulfuret unter der Luftpumpe concentrirt wird, so verhält sie sich ganz analog derjenigen von Baryumpentasulfuret. Es ist allerdings nicht so augenfällig wie bei dem Letzteren, dass eine Spaltung in Tetrasulfuret und Schwefel eintritt, was in der geringen Krystallisationsfähigkeit des Vierfach-Schwefelstrontiums seinen Grund hat. Dampft man indessen eine das Strontiumpentasulfuret enthaltende Lösung unter der Luftpumpe bei ungefähr 20° C. bis zur völligen Trockniss ein, so ist der feste Rückstand ein einfaches Gemenge von Tetrasulfuret und Schwefel, was daraus hervorgeht, dass vermittelst Schwefelkohlenstoff der Letztere, und zwar 1 Aeq. desselben, sich ausziehen lässt, während 1 Aeq. des mit 2 Aeq. Wasser versehenen Vierfach-Schwefelstrontiums zurückbleibt.

Also Fünffach-Schwefelstrontium existirt nur in Lösung. Beim Abdampfen derselben spaltet es sich in Tetrasulfuret und freien Schwefel; derselbe ist α-Schwefel.

Strontiumdi- und Trisulfuret scheinen nicht zu existiren. Wird Einfach-Schwefelstrontium mit weniger als 3 Aeq. Schwefel und Wasser gekocht, so nimmt der Letztere nur so viel von dem Ersteren auf, als zur Bildung von Tetrasulfuret nöthig ist. Der Ueberschuss von Schwefelstrontium verhält sich indifferent gegen den Schwefel, aber nicht gegen das Wasser, von welchem es in der von H. Rose angegebenen Weise in Oxydhydrat und Sulfhydrat zerlegt wird; jenes krystallisirt zum Theil aus, dieses bleibt in Lösung.

II. Calciumpolysulfurete.

Ueber die Polysulfurete des Calciums waren bis jetzt verhältnissmässig die reichhaltigsten Angaben vorhanden. Dass auf trocknem Wege keine höheren Schwefelungsstufen

des Calciums zu erhalten sind, war schon lange bekannt. Was die auf nassem Wege zu erhaltenden Polysulfurete betrifft, so beobachtete zuerst Buchner*) 1816 zufällig erhaltene orangegelbe Krystalle, welche Döbereiner für eine Verbindung von Kalk, Schwefelwasserstoff und Schwefel erklärte, und welche Buchholz und Brandes**) 1818 analysirten, ohne indessen eine Formel für sie aufzustellen. Diese Krystalle wurden von Bernhardi krystallographisch bestimmt. Darauf beschrieb Herschell***) 1820 auf andere Art erhaltene, äusserlich den Buchner'schen ähnliche Krystalle, welche er nach seinen Analysen für eine Verbindung von 2 Aeq. Kalk mit 1 Aeq. Zweifach-Schwefelwasserstoff und 4 Aeq. Wasser hält. 1842 erhielt H. Rose†) wieder auf anderem Wege den angegebenen im Aeusseren ähnliche Krystalle, welche er für eine Verbindung von 5 Aeq. Kalk mit 1 Aeq. Fünffach-Schwefelcalcium und 20 Aeq. Wasser erklärt.

Wegen der Aehnlichkeit in der äusseren Erscheinung und, weil die angegebenen Analysen zum Theil eine genügende Uebereinstimmung zeigen, sind von Gmelin††) alle die oben aufgezählten Verbindungen für identisch erklärt, und es ist ihnen die von H. Rose vorgeschlagene Formel zuertheilt. Um zu untersuchen, ob die Ansicht Gmelin's durch den Versuch bestätigt würde, wurden alle diese Verbindungen einer Resivion unterworfen. In Verbindung damit wurden weitere Versuche über die Calciumpolysulfurete angestellt.

a) Calciumtetrasulfuret.

Es ist nicht möglich, aus den Polysulfuret enthaltenden Lösungen reine Schwefelungsstufen des Calciums krystallisirt zu erhalten. Denn bei grösserer Concentration tritt eine Zersetzung des Polysulfurets mit dem Wasser ein; es

---

*) Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. XVI, 307.

**) Daselbst XXII, 43.

***) *The Edinb. philos. Journ. t. I, p. 8*, oder *Ann. de Chim. et de Phys. t. XIV, p. 353.*

†) Pogg. Ann. LV, 433—437.

††) Lehrbuch, IV. Aufl., II, 195 u. 196.

entweicht Schwefelwasserstoff, und es scheidet sich eine feste Masse aus, welche ein Gemenge von Kalkhydrat, Schwefel und Schwefelcalcium ist. Dieser Umstand erschwerte die Untersuchung der Calciumverbindungen erheblich. Es gelang indessen auf anderem Wege die Analogie des Calciums hinsichtlich seiner Schwefelungsstufen mit dem Baryum und Strontium nachzuweisen und festzustellen, dass das *Tetrasulfuret* auch hier die ausgezeichnetste Schwefelungsstufe ist. Nämlich wenn weniger als 3 Aeq. Schwefel mit 1 Aeq. Schwefelcalcium in Berührung gebracht werden, so verbindet sich der Schwefel nur mit so viel Schwefelcalcium als zur Bildung von Tetrasulfuret nöthig ist. Der überschüssige Theil des Schwefelcaliums verhält sich indifferent gegen den Schwefel, aber nicht gegen das Wasser, mit welchem es sich in der von H. Rose angegebenen Weise in Oxydhydrat, welches sich zum grössten Theil fest ausscheidet, und in Sulfhydrat, welches sich neben dem Tetrasulfuret in Lösung befindet, zersetzt. Die Schwerlöslichkeit des Kalkhydrats gab das Mittel ab für die experimentelle Bestätigung dieses Verhaltens. Wenn nämlich eine gewogene Menge Einfach-Schwefelcalcium mit einer gewogenen, 3 Aeq. nicht erreichenden Menge Schwefel und nicht zu viel Wasser gekocht wurden, so bewies das Gewicht des unlöslichen Kalkhydrats in allen Fällen, dass nur so viel Schwefelcalcium sich mit dem Schwefel verbunden hatte, als für die Bildung des Tetrasulfurets nöthig war. Wenn genau 3 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. Schwefelcalcium angewandt wurden, so erfolgte keine Ausscheidung von Kalkhydrat, sondern eine völlige Lösung. Es ist hiernach das Tetrasulfuret die erste bestimmte höhere Schwefelungsstufe des Calciums. Das Vierfach-Schwefelcalcium löst noch 1 Aeq. Schwefel auf und es ist dann Pentasulfuret in der Lösung enthalten (Berzelius). In der Kochhitze löst dasselbe noch mehr Schwefel auf, der sich beim Erkalten als α-Schwefel wieder ausscheidet.

Während das Tetrasulfuret des Calciums für sich nicht krystallisirt erhalten werden kann, zeigt es eine noch grössere Neigung, als das Strontiumtetrasulfuret, mit dem Oxyd zusammenzukrystallisiren, d. i. Oxytetrasulfuret zu bilden. Es

sind zwei bestimmte Verhältnisse, in denen das Vierfach-Schwefelcalcium mit Kalk sich verbindet, und es werden die auf solche Art entstehenden Doppelverbindungen nach ihren ersten Entdeckern die einen Herschell's und die anderen Buchner's *Krystalle* genannt werden.

b) *Herschell's Krystalle.*

Herschell*) giebt an, dass, wenn man 3 Theile gebrannten Kalk und 1 Theil Schwefel mit 20 Theilen Wasser eine Stunde lang kocht und mit dem Unlöslichen zusammen erkalten lässt, nach einigen Tagen orangerothe, nadelförmige Krystalle innerhalb des Bodensatzes und auf demselben entstehen. Er hielt sie für eine Verbindung von 2 Aeq. Kalk, 1 Aeq. Zweifach-Schwefelwasserstoff und 4 Aeq. Wasser. Aus den Zahlen, welche Herschell durch seine Analysen erhielt, geht indessen hervor, dass nicht Zweifach- sondern Dreifach-Schwefelwasserstoff in der Verbindung sein müsste. Wegen dieses Widerspruchs und weil die analytischen Methoden Herschell's zum Theil ungenau sind, erschien eine neue Untersuchung dieser Krystalle geboten.

Die Krystalle konnten nach einer anderen Methode, als nach der von Herschell angegebenen, nicht erhalten werden. Es ist indessen vortheilhafter, statt die Verbindung auf dem Kalk, mit dem ursprünglich gekocht war, anwachsen zu lassen, die durch Kochen erhaltene Lösung möglichst heiss zu filtriren und dieses Filtrat auf frischem Kalkhydrat (am besten aus gebranntem Marmor) stehen zu lassen. Ausserdem wurden immer so grosse Mengen (12 bis 16 Pfund Wasser auf die entsprechenden Antheile von Kalk und Schwefel) zur Darstellung angewandt, als nur möglich war. Nur so gelang es bei jeder Operation wenigstens so viel vollkommen reine Substanz zu erhalten, als zu einer Analyse nothwendig war. Die grösste Menge der Krystalle entsteht nämlich innerhalb des Kalkhydrats, von dem sie nicht zu reinigen sind.

---

*) *The Edinb. philos. Journ. t. I, p. 8.*

Dass die Krystalle eine Verbindung von Kalk und Calciumpolysulfuret sind, geht daraus hervor, dass sie, mit heissem Wasser behandelt, zerfallen; es entsteht eine nur Polysulfuret (neben Spuren von Kalkhydrat) enthaltende Lösung, während festes Kalkhydrat zurückbleibt. Es kam vor Allem darauf an, die in der Verbindung enthaltende Schwefelungsstufe festzustellen. Dazu wurde eine gewogene Probe in einem Kolben mit Salzsäure zersetzt, und der Schwefelwasserstoff in einem durch Kalilauge gewaschenen Wasserstoffstrom in vorgelegte Lösung von essigsaurem Bleioxyd geführt. Da der im Schwefelblei befindliche Schwefel der dritte Theil des durch Salzsäure frei ausgeschiedenen war, so ist in den Krystallen *Tetrasulfuret* enthalten. Weitere Analysen ergaben dann, dass die Verbindung zusammengesetzt ist aus 3 Aeq. Kalk, 1 Aeq. Vierfach-Schwefelcalcium und 12 Aeq. Wasser ($3CaO.CaS_4 + 12HO$).

Diess Oxytetrasulfuret entsteht dann, wenn eine Lösung von Vierfach-Schwefelcalcium mit Kalk zusammenkommt, indessen, wie es scheint, nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von unterschwefligsaurem Kalk. Wie die Gegenwart dieses letzteren Salzes hier wirkt, ist schwer zu sagen; aber es ist thatsächlich, dass dieses Oxytetrasulfuret zu seiner Bildung die Anwesenheit des unterschwefligsauren Kalks bedarf, während das andere von Buchner zuerst erhaltene statt dessen Calciumsulfhydrat haben zu müssen scheint. Die Herschell'sche Verbindung krystallisirt immer auf festem Kalkhydrat aus. Wenn Herschell angiebt, dass an Stelle des Kalkhydrats ein beliebiger pulverförmiger Körper angewandt werden kann, so ist diess zu berichtigen, indem die Krystalle nur auf Kalkhydrat anwachsen. Auch die Angabe, dass die Verbindung in Wasser, wenn auch nur spärlich, löslich sei, ist nicht richtig, da das Wasser, wie schon angegeben, zersetzend wirkt. Die Krystalle entlassen schon bei 100° und darunter Schwefelwasserstoff und Wasser, bei höherer Temperatur auch Schwefel und es bleibt eine weisse aus Schwefelcalcium, kaustischem, schwefelsaurem und wahrscheinlich schwefligsaurem Kalk bestehende Masse zurück.

c) *Buchner's Krystalle.*

Buchner*) erhielt diese Verbindung, als er sogenannten (aus 1 Theil Schwefel und 2 Theilen Kalk durch Glühen erhaltenen) Schwefelkalk mit (zur Zersetzung jedenfalls unzureichender) Essigsäure übergoss und, als die Gasentwickelung nachliess, die Flüssigkeit in dem verstopften Gefäss ruhig mehrere Wochen stehen liess. Buchholz und Brandes**) bekamen sie auf dieselbe Weise, nur dass sie anstatt Essigsäure Salzsäure anwandten. H. Rose***) beobachtete, als er eine Calciumsulfhydrat enthaltende Lösung immer weiter eindampfte, wobei sie durch Einwirkung der Luft auf den Schwefelwasserstoff immer gelber wurde, spiessartige, goldgelbe Krystalle. Dieselben erhält man auch dann, wenn man Schwefelcalcium mit weniger als 3 Aeq. Schwefel und Wasser kocht; sie wachsen, wenn die Flüssigkeit mit dem Kalkhydrat, das aus dem überschüssigen Schwefelcalcium entstanden ist (siehe oben), stehen gelassen wird, auf dem Kalk an. Alle diese auf verschiedenen Wegen dargestellten Krystalle sind ein und dieselbe Verbindung, wie die von ihnen angestellten Analysen beweisen. Da der durch Salzsäure aus ihnen als Schwefelwasserstoff entwickelte Schwefel ebenfalls der dritte Theil des dadurch frei ausgeschiedenen ist, so ist auch in ihnen Calciumtetrasulfuret enthalten. Zahlreiche Analysen zeigten, dass sie aus 4 Aeq. Kalk, 1 Aeq. Vierfach-Schwefelcalcium und 18 Aeq. Wasser bestehen ($4CaO . CaS_4 + 18HO$).

Während bei der Bildung von Herschell's Krystallen die Gegenwart von unterschwefligsaurem Kalk nothwendig erschien, so entstehen, aller Wahrscheinlichkeit nach, die in Rede stehenden nur, wenn Vierfach-Schwefelcalcium mit Kalkhydrat bei Gegenwart von Calciumsulfhydrat zusammentrifft. Wenigstens entsteht in allen Sulfhydrat enthaltenden Lösungen dieses und nicht das Herschell'sche Oxytetrasulfuret. Wie das Sulfhydrat hier wirkt, dürfte

---

*) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. XVI, 397.

**) Daselbst XXII, 43.

***) Pogg. Ann. LV, 436.

nicht weniger schwierig zu erklären sein, wie oben der Einfluss des unterschwefligsauren Salzes. Die beste Methode zu ihrer Darstellung ist die von H. Rose angegebene, d. i. man setzt eine Lösung von Calciumsulfhydrat einer langsamen Einwirkung der Luft aus, indessen nicht so lange, dass unterschwefligsaures Salz entsteht; dann dampft man ein, wobei das Sulfhydrat Schwefelwasserstoff entlässt, und das zurückbleibende Sulfuret sich mit Wasser in Oxydhydrat und Sulfhydrat zersetzt; Ersteres scheidet sich aus, Letzteres wird wiederum zersetzt u. s. f. Man lässt die etwas eingedampfte Flüssigkeit mit dem Kalk stehen und es wachsen dann auf dem Letzteren die Krystalle in grosser Menge an. Diese Methode giebt eine gute Ausbeute an reiner Substanz. Nach den anderen bekommt man sie selten so, dass sie von dem anhängenden Kalk zu reinigen ist.

Die Buchner'schen Krystalle halten sich nicht lange, selbst wenn sie von der Atmosphäre abgeschlossen sind; sie färben sich mit der Zeit immer heller und werden zuletzt weiss. Sie entlassen bei 100° C. und darunter Wasser und bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff. Nach einer ungefähren Bestimmung verlieren sie bei 100° beinahe drei Viertel von ihrem Wassergehalt und etwa die Hälfte von dem Schwefelwasserstoff, der durch Säuren aus ihnen entwickelt wird. Diess lässt darauf schliessen, dass schon bei einer Temperaturerhöhung bis zu 100° C. das Sulfuret sich mit dem Krystallwasser in Oxydhydrat und Sulfhydrat unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt; das Sulfhydrat entlässt seinen Schwefelwasserstoff, welcher mit dem Krystallwasser fortgeht, und es bleibt ein Gemenge von Kalkhydrat, Schwefelcalcium und Schwefel zurück. Stärker erhitzt entwickeln sie noch Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Uebrigens geht auch schon bei 100° eine merkliche Menge freier Schwefel mit fort.

Gegen Wasser und im Uebrigen verhalten sie sich wie Herschell's Krystalle. Hinsichtlich der Krystallform, welche von Bernhardi bestimmt ist, ist auf die betreffende Arbeit *) hinzuweisen.

*) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. XXII, 43.

Vorstehende Untersuchungen haben es ausser Zweifel gestellt, dass unter den auf nassem Wege darstellbaren Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden das *Tetrasulfuret* die ausgezeichnetste unter den höheren Schwefelungsstufen ist. Vorläufige Untersuchungen über die Verbindungen der Alkalimetalle mit Schwefel haben gezeigt, dass dieselben hierin den Erdalkalimetallen folgen. Z. B. das Natrium verbindet sich auf nassem Wege mit Schwefel ebenfalls zu einem krystallisirbaren Tetrasulfuret, welches eine auffallende Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit dem des Strontiums zeigt. Es ist ferner die merkwürdige Thatsache constatirt, dass die Oxyde mit den Polysulfureten, also zwei ganz ungleichartige Verbindungen, sich zu krystallisirten Doppelverbindungen vereinigen. Die Neigung, Oxytetrasulfurete zu bilden, ist desto grösser, je schwerer löslich das zugehörige Oxydhydrat ist. Uebrigens sind alle krystallisirten Tetrasulfurete mehr oder weniger dichroitisch.

XII.

Die Ueberchlorsäure und ihre Hydrate.

Die bisher noch mangelhaften Kenntnisse über diese Säure hat H. E. Roscoe um ein Beträchtliches erweitert (*Proceedings of the Royal Soc. XI. No.* 47. *p.* 493), indem er zwei Hydrate und einige Salze derselben, bis dahin noch unbekannt, darstellte.

Um grössere Quantitäten der freien Säure zu gewinnen hat der Verf. das Verfahren Serullas' eingeschlagen und ein wenig modificirt. Er bereitete gesättigte Kieselfluorwasserstoffsäure, welche von der Kieselsäure abgeseiht wurde, und kochte sie mit chlorsaurem (nicht überchlorsaurem, wie Serullas nahm) Kali ein, so dass auf jedes Kilogramm Flusspath 600 Grm. Kalichlorat kamen. Beim Erhitzen zersetzt sich die Chlorsäure vollständig, es ent-

weichen Chloroxyd und andere Sauerstoffverbindungen des Chlors und Ueberchlorsäure hinterbleibt, welche man von dem ausgeschiedenen Kieselfluorkalium abgiesst und der Destillation unterwirft. Das Destillat wird durch überchlorsaures Silberoxyd vom Chlor und durch überchlorsauren Baryt von Schwefelsäure befreit. So liefern 4 Kilo chlorsaures Kali ½ Kilo reine concentrirte wässrige Ueberchlorsäurelösung.

Destillirt man die wässrige Säure mit ihrem vierfachen Volum Vitriolöl, welches 98,5 p C. $\dot{H}\dddot{S}$ enthält, so entweichen bei 110° C. dicke weisse Dämpfe und in der Vorlage verdichtet sich ein gelbliches, leicht bewegliches Fluidum; bei 200° C. geht eine dicke ölartige Flüssigkeit über, welche sich mit der ersteren augenblicklich zu einer weissen krystallinischen Masse vereinigt. Beide, für sich jede untersucht, enthalten etwas Schwefelsäure und die weissen Krystalle zerfallen bei erneuerter Destillation wieder in dieselben beiden Bestandtheile, aus denen sie sich bildeten; sie entstehen aber auch, wenn man zu dem flüchtigeren Destillat Wasser setzt, und diess ist auch ihre beste Darstellungsweise.

Reine Ueberchlorsäure kann man aber auch noch auf andere kürzere (wiewohl weniger ausgiebige) Art gewinnen. Destillirt man 100 Grm. überchlorsaures Kali mit 4 Aeq. starker Schwefelsäure so lange, bis die letzten übergehenden Tropfen nicht mehr augenblicklich erstarren, so erhält man 14 Grm. krystallisirten Hydrats mit etwas Schwefelsäure verunreinigt. Dieses schmilzt man und erhitzt es in einer kleinen Kugelretorte bei allmählich steigender Temperatur. Bei 110° C. beginnt das Sieden und nebst dicken weissen Dämpfen und Spuren von Chlor destillirt eine bewegliche schwere Flüssigkeit über, die bei vorsichtig geleiteter Operation farblos ist und aus $\dot{H}\overset{\cdots}{\ddot{C}l}$ besteht. Sobald im Retortenhals Krystalle erscheinen, muss die Vorlage entfernt werden, und es ist rathsam, das Destillat aus ihr in Glasgefässe zu bringen, die zugeschmolzen werden. Grosse Vorsicht ist hierbei nöthig wegen der ätzenden und explosiven Eigenschaften des Körpers.

An der Luft nimmt die Flüssigkeit begierig Wasser auf und bildet damit Krystalle; zu quantitativen Untersuchungen muss sie daher in zugeschmolzenen Gläsern aufbewahrt sein und so verwendet werden. Die Analysen wurden so angestellt, dass eine gewogene Menge derselben mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Baryt gesättigt und die entstandenen Salze untersucht wurden, es ergab sich hierbei, dass

0,784 Gr. Säure	1,080 Gr. Kalisalz	gaben	=	99,93 p.C.	$\dot{H}\overset{\cdots}{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}}$
1,2185 „ „	1,6785 „ „	„	=	99,95 „	„
0,3155 „ „	0,366 „ $\dot{Ba}\dddot{S}$	„	=	99,95 „	„

Das überchlorsaure Kali verlor beim Erhitzen 46,09 und 46,24 p.C. Sauerstoff, und der Rückstand enthielt 25,48 und 25,37 p.C. Chlor. Die Zusammensetzung desselben stimmt also mit der Formel $\dot{K}\overset{\cdots}{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}}$.

Dieses *Ueberchlorsäurehydrat*, $\dot{H}\overset{\cdots}{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}}$, ist eine farblose, schwere, flüchtige Flüssigkeit von 1,782 spec. Gew. bei $+15,5^0$ C., bei -35^0 noch nicht fest. Ihr farbloses Gas raucht heftig an der Luft. Die Säure giebt bei gewöhnlicher Temperatur nicht so leicht Sauerstoff an Metalle ab, als die Salpetersäure; aber erhitzt man sie z. B. mit fein vertheiltem Eisen, Kupfer oder Zinn, so oxydiren sich diese Metalle unter Feuererscheinung. Schwefel und Phosphor verwandeln sich ebenfalls sogleich in die höchsten Oxydationsstufen. Ein Tropfen der Säure verursacht mit Kohle, Papier, Holz und dergleichen wahrhaft explosionsartige Verbrennungen und in Alkohol oder Aether so heftige, dass die Gefässe zertrümmert werden. Mit Wasser vermischt bringt die Säure ein zischendes Geräusch hervor und bildet je nach den relativen Mengen beider entweder das krystallisirte oder das ölige Hydrat. Auf der Haut verursacht sie bösartige Brandwunden, die Wochen lang nicht heilen.

Destillirt man das Ueberchlorsäurehydrat unter gewöhnlichem Luftdruck, so beginnt es bei 75^0 C. sich zu zersetzen, bei 92^0 bleibt es eine Zeit lang constant und entwickelt weisse Dämpfe, dann aber wird es schwarzbraun entsendet ein gelbliches Gas von dem süsslichen Geruch

des Chloroxyds und Tropfen einer dunkelgefärbten Flüssigkeit destilliren, welche 94,7 p.C. $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ enthalten. Bei fortgesetzter Destillation geht der Zersetzungsprocess immer schneller und eine starke Explosion zertrümmert die Vorlage, während der Retorteninhalt plötzlich farblos wird und zu Krystallen erstarrt, die 87,6 p.C. $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ enthalten. Augenscheinlich waren anwesende organische Substanzen die Ursachen dieser Erscheinungen, dergleichen bei solcher Gelegenheit auch Millon schon beobachtet hat.

Auch von selbst und ohne Mitwirkung des Lichts zersetzt sich die flüssige Ueberchlorsäure, indem sie sich dunkelbraun färbt und die Aufbewahrungsgefässe zersprengt, innerhalb weniger Tage.

Das *zweite Hydrat der Ueberchlorsäure*, $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl} + 2\dot{H}$, ist die von Serullas entdeckte krystallinische Masse, welche von Einigen für das Anhydrid gehalten worden ist. Man bereitet es am besten rein, wenn man zu dem vorigen Hydrat vorsichtig Wasser hinzufügt. Dabei entwickelt sich viel Wärme und die entstandenen Krystalle sind schwach gelblich gefärbt, verlieren jedoch am Sonnenlicht diese Farbe sogleich. Durch mehrmaliges theilweises Schmelzen der Krystalle und Abgiessen des flüssigen Antheils kann der rückständige Antheil so rein erhalten werden, dass die analytischen Resultate den berechneten Zahlen nahezu entsprechen.

Die Analysen geschahen auf dieselbe Art, wie es für das erste Hydrat angegeben ist und lieferten folgende Daten:

0,671 Grm. Krystalle gaben 0,7820 Grm. $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ = 84,55 p.C. $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ und 15,45 $\dot{H}$.

1,2345 Grm. Krystalle gaben 1,2155 Grm. $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 84,89 p.C. $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ und 15,11 $\dot{H}$.

	Berechnet.	Gefunden.	
$\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$	84,80	84,55	84,89
$\dot{H}_2$	15,20		

0,636 Grm. $K\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ verloren im Glühen 0,2935 Grm. und gaben 0,6544 AgCl, es besteht also aus:

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.
K	39	28,21	—
Cl	35,5	25,62	25,45
O	8	46,17	46,15

Bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt das zweite Hydrat der Ueberchlorsäure zu seideglänzenden Nadeln, die an der Luft stark rauchen und sehr schnell deliquesciren. Die geschmolzene Säure erstarrt zwischen 49,5° und 50° C. und schmilzt zwischen 50 und 51° C. Ihr spec. Gew. bei 50° C. ist = 1,811, das der festen Säure aber in Folge der starken Contraction, die sie beim Erstarren erleidet, beträchtlich höher. Bei 110° C. beginnt die geschmolzene Masse sich schnell zu zersetzen und wird zuerst dunkelgelblichbraun, siedet dann und giebt bei 203° am Destillat des farblosen öligen ersten Hydrats. Das zweite Hydrat hat demnach keinen bestimmten Siedepunkt, da es sich zerlegt.

Gegen organische Stoffe übt das zweite Hydrat nicht so heftige Wirkung aus als das erste; immerhin jedoch bewirkt ein Tropfen desselben im geschmolzenen Zustande auf Holz oder Papier augenblickliche Entzündung. Mit Wasser verbindet es sich auch noch unter Zischen und bildet damit die wässrige Säure.

Sicherlich existirt keine andere bekannte Säure, deren Eigenschaften so abweichend sind von denen ihrer Hydrate, als diess bei der Ueberchlorsäure der Fall ist. Das erste Hydrat ist rauchend und flüchtig, das zweite fest, die höheren sind ölig, geruchlos und von hohen Siedepuncten wie die Schwefelsäure.

Wird reine wässrige Ueberchlorsäure durch Abdampfen concentrirt, bis weisse Nebel aufsteigen, so liefert die Destillation bei etwa 203° C. eine Säure von constanter Zusammensetzung. Dieselbe erhält man auch, wenn die Krystalle des zweiten Hydrats bis zu 203° C. in einer Retorte erhitzt waren, als Retortenrückstand. Die Analysen verschiedener Proben, von denen eine durch theilweise Destil-

lation der bei 203° siedenden Säure gewonnen wurde, ergaben als procentigen Gehalt an $\dot{H}\overset{\cdots}{\overline{Cl}}$:

71,6 (controlirt 71,57), 72,18, 72,4, 72,28.

Diese Zahlen entsprechen aber keinem einfachen atomistischen Verhältniss; das nächst zutreffende würde $\dot{H}\overset{\cdots}{\overline{Cl}} + 4\dot{H}$ sein, welches 73,63 p.C. $\dot{H}\overset{\cdots}{\overline{Cl}}$ verlangt. Das höchste Ueberchlorsäurehydrat verhält sich daher ähnlich wie die höheren Hydrate anderer Säuren. Es zersetzt sich unter Wasserabgabe, wenn es mehr als 17,7 p.C. Wasser (also weniger als 72,3 p.C. $\dot{H}\overset{\cdots}{\overline{Cl}}$) enthält, sobald es unter gewöhnlichem Luftdruck gekocht wird, und es hinterbleibt dann ein Hydrat von 203° C. Siedepunkt, 1,709 spec. Gew. bei 11° C. und mit einem Gehalt von 72,3 p.C. $\dot{H}\overset{\cdots}{\overline{Cl}}$.

Bei der Analyse nachfolgender Salze wurde die Ueberchlorsäure eben so wie bei den oben angeführten als Kalisalz aus alkoholischer Lösung niedergeschlagen und vom Verf. diese Methode als eine der genauesten erprobt.

Ueberchlorsaures Ammoniumoxyd, dessen Isomorphie mit dem Kalisalz schon Mitscherlich beobachtete, ist eines der wenigen nicht deliquescirenden Salze der Ueberchlorsäure. Es besteht aus:

	Gefunden.	Berechnet.
NH_4	15,43	15,32
ClO_8	84,63	84,68

Das *Doppelsalz von Kupferoxyd und Ammoniak* bildet blaue Krystalle, die an der Luft nicht deliquesciren aber grün werden. Sie bestehen aus $(\dot{N}H_4)_2\dot{C}u\overset{\cdots}{\overline{Cl}} = \dot{N}H_4\overset{\cdots}{\overline{Cl}} + \dot{N}H_4\dot{C}u$,

	Berechnet.	Gefunden.		
Cu	17,30	17,00	—	17,17
$\dot{N}H_4$	28,38	27,98	28,30	—
ClO_8	54,32	54,73	—	54,21

und zersetzen sich beim Kochen ihrer Lösung unter Abscheidung von Kupferoxyd und Entwickelung der Hälfte ihres Ammoniakgehalts. Man bereitet das Salz am besten

durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in verdünnter Säure, Uebersättigung mit Ammoniak und Ueberschichtung der Flüssigkeit mit einer Schicht starken Weingeist.

Ueberchlorsaures Eisenoxydul erhält man durch Auflösen von Eisen in der Säure. Die kleinen grünlich-weissen Krystalle sind sehr zerfliesslich, verlieren bei 100° C. kein Wasser und zersetzen sich jenseits dieser Temperatur. Sie bestehen, über Schwefelsäure getrocknet, aus $\dot{\text{Fe}}\overset{\cdots}{\overset{\cdots}{\text{Cl}}}+6\dot{\text{H}}$, in 100 Th.:

	Berechnet.	Gefunden.		
Fe	15,44	15,41	15,75	15,53
ClO_8	54,80	54,55	55,47	54,56
$\dot{\text{H}}$	29,76			

Ueberchlorsaures Quecksilberoxydul, durch Auflösen von Quecksilberoxydul in der Säure dargestellt, ist ein sehr zerfliessliches Salz, welches weder im Vacuo, noch bei 100° C. Wasser verliert und aus $\dot{\text{Hg}}\overset{\cdots}{\overset{\cdots}{\text{Cl}}}+6\dot{\text{H}}$ besteht:

	Berechnet.	Gefunden.	
Hg	56,58	56,57	56,63

Ueberchlorsaures Bleioxyd bereitet man am besten durch Lösen von kohlensaurem Bleioxyd in der Säure. Es ist ebenfalls äusserst zerfliesslich und verliert über Schwefelsäure im Vacuo kein Wasser. Seine Zusammensetzung ist $\dot{\text{Pb}}\overset{\cdots}{\overset{\cdots}{\text{Cl}}}+3\dot{\text{H}}$.

	Berechnet.	Gefunden.	
Pb	45,00	44,82	44,74
ClO_8	43,26	42,22	—
$\dot{\text{H}}$	11,74		

Ueberchlorsaurer Aether. Darüber macht der Verf. in einer besonderen Mittheilung (*Journ. of the Chem. Soc. XV, p.* 213) folgende Bemerkungen:

Schon Hare und Boyle scheinen diese Verbindung im Jahre 1840 vor sich gehabt zu haben, als sie überchlorsauren Baryt mit ätherschwefelsaurem Baryt destillirten. Sie beschreiben die Substanz über alle Maassen explosibel, sowohl durch Reiben und Schlag, als auch durch

Erwärmen und sogar spontan. Der Verf. bestätigt diese Angaben vollständig. Er suchte den überchlorsauren Aether auf verschiedene Weise — durch Einwirkung von Jodäthyl auf überchlorsaures Silberoxyd bei — 10° C., durch Eintragen von Ueberchlorsäurehydrat, $\dot{H}\dddot{Cl}$, in Alkohol bei — 20° C. — aber vergeblich darzustellen, und fand die von **Hare** und **Boyle** eingeschlagene Methode als die beste.

Als gleiche Gewichte krystallisirter Barytsalze von Schwefelweinsäure und Ueberchlorsäure, innig mit einander gemengt, in einem Oelbad allmählich erhitzt wurden, ging zwischen 140 und 160° C. ein farbloses Oel in das Wasser der Vorlage über, welches schwerer als letzteres war und durch Waschen mit erneutem Wasser von seiner sauren Reaction befreit wurde. Nach Entfernung des Wassers liess man den überchlorsauren Aether durch zwei trockne Filter gehen und zersetzte einen in Alkohol aufgefangenen gewogenen Antheil desselben mit weingeistiger Kalilösung. Das ausgeschiedene überchlorsaure Kali wurde bestimmt und dessen Chlor und Kaliumgehalt ermittelt. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_4H_5O\dddot{Cl}$.

Der trockne überchlorsaure Aether explodirt, wenn man ihn aus einem Gefäss ins andere giesst, oder wenn man ihn nur ein wenig schüttelt. Die Heftigkeit der Explosion ist so gross, dass 0,2 Grm. davon, in einem dünnen Reagensglas befindlich, alle ringsum stehenden Glasgefässe zertrümmerten und in ein Filtrirstativ von hartem Holz ein 5 Mm. tiefes und 15 Mm. breites Loch einschlugen. In Gegenwart von Wasser ist der Aether beständiger, man kann ihn schütteln, erwärmen und selbst destilliren ohne Explosion zu riskiren. Unter einer dünnen Schicht Wasser kochte er bei + 74° C. und 755 Mm. Barometerstand.

XIII.

Ueber die Sättigungscapacität der arsenigen Säure.

Durch eine Reihe selbst dargestellter Salze der arsenigen Säure und eine Vergleichung solcher von anderen Chemikern dargestellten ist Ch. L. Bloxam zu der Ansicht gelangt, dass die arsenige Säure eine dreibasige sei und Salze von der Zusammensetzung $\dot{R}\dddot{A}s$, $\dot{R}_2\dddot{A}s$ und $\dot{R}_3\dddot{A}s$ bilde, dass es aber auch solche von der Constitution $\dot{R}_2\dddot{A}s_3$ (Sesquiarsenite) und saure Salze, $\dot{R}\dddot{A}s_2$, gebe (*Journ. of the Chem. Soc. XV*, 281).

Die Uebersicht der bisher bekannten bestimmten Verbindungen der arsenigen Säure ist mit beigefügtem Namen der Darsteller folgende:

Einbasige Salze.	*Zweibasige Salze.*	*Sesquiarsenite.*
$\dot{K}\dddot{A}s$ Pasteur u. d. Verf.	$\dot{K}_2\dddot{A}s$ Pasteur.	$\dot{K}_2\dddot{A}s_3+3\dot{H}$ der Verf.
$\dot{N}a\dddot{A}s$ dito.	$\dot{N}a_2\dddot{A}s$ dito.	
$\dot{N}H_4\dddot{A}s$ dito u. de Luynes.	$\dot{B}a_2\dddot{A}s$ Filhol.	$\dot{N}a_2\dddot{A}s$ der Verf.
$\dot{B}a\dddot{A}s$ Filhol.	$\dot{C}a_2\dddot{A}s$ Simon.	
$\dot{C}a\dddot{A}s$ Simon.	$\dot{M}g_2\dddot{A}s$ der Verf.	
	$\dot{P}b_2\dddot{A}s$ Berzelius u. d. Verf.	

Dreibasige Salze.	*Saure Salze.*
$(\dot{B}a\dot{H}_2)\dddot{A}s$ (?) der Verf.	$(\dot{K}\dot{H})\dddot{A}s_2+\dot{H}$ Pasteur und der Verf.
$(\dot{M}g_2\dot{H})\dddot{A}s$ der Verf.	$\dot{K}\dddot{A}s_2$ der Verf.
$(\dot{C}a_2\dot{H})\dddot{A}s$ Simon.	$\dot{N}a\dddot{A}s_2+x\dot{H}$ dito u. Pasteur.
$(\dot{C}u_2\dot{H})\dddot{A}s$ der Verf.	$\dot{N}a\dddot{A}s_2$ der Verf.
$(\dot{P}b_3\dot{H}_3)\dddot{A}s_2$ dito.	
$\dot{Z}n_3\dddot{A}s$ dito.	
$\dot{A}g_3\dddot{A}s$ dito u. Filhol.	

Die Methode der Darstellung und Analyse der vom Verf. untersuchten Salze ist bei den einzelnen angegeben.

Arsenige Säure und *kohlensaure Alkalien* liess der Verf. auf einander wirken theils in wässriger Lösung bei 100° C., theils trocken bei dunkler Rothgluth, sowohl bei Ueberschuss von Säure als auch bei Ueberschuss von Carbonat. Wenn überschüssige Säure in wässriger Lösung angewendet war, liess der Verf. zuerst davon auskrystallisiren, was sich im Erkalten abschied, dampfte dann die klare Lösung des Salzes zur Trockne, löste wieder in sehr wenig Wasser und gab das hierbei Zurückbleibende (als arsenige Säure) zu dem Auskrystallisirten, trocknete beides bei 100° und zog das Gewicht derselben von dem ursprünglichen Gewicht der in Arbeit genommenen Säure ab. Das arsenigsaure Alkali wurde nur darauf geprüft, ob es nicht Kohlensäure oder Arsensäure enthielt. — War das Carbonat im Ueberschuss genommen, so wurde die Lösung zur Trockne gedampft, bei 100° völlig getrocknet und im Will-Fresenius'schen Apparat die restirende Kohlensäure bestimmt. Ob hierbei glasige oder porcellanartige Säure diente, ändert in den Resultaten nichts.

Kohlensaures Kali mit arseniger Säure bei 100° C. im Ueberschuss digerirt, nahm auf je 1 Aeq. 2 Aeq. der Säure auf, der nicht lösliche Ueberschuss letzterer blieb in Gestalt gerader rhombischer Prismen zurück und der gelöste Ueberschuss setzte sich beim Erkalten ebenfalls theilweis in solcher Form, aber meistens in Oktaëdern ab. Das entstandene arsenigsaure Kali, $(\dot{K}\dot{H})\dddot{As}_2 + \dot{H}$, krystallisirte in schönen rectangulären Prismen, die bei 100° C. 1 At. Wasser verlieren, und bei wenig höherer Temperatur in trocknem Luftstrom zu einem klaren gelben Liquidum schmelzen, welches zu einer glänzenden glasartigen gelblichen, sehr brüchigen und deliquescenten Masse, $\dot{K}\dddot{As}_2$ erstarrt. Dabei wird jedoch schon ein wenig Arsenwasserstoff frei und Arsen reducirt, welches bei Anwendung hoher Temperatur in reichlichen Mengen entweicht. Bekanntlich bildet sich dabei arsensaures Kali und zwar viel leichter, wenn man ein anderes Metall, wie Platin, dem frei werdenden Arsen darbietet, als wenn das Salz allein für sich geglüht wird.

Kocht man arsenige Säure mit einer Lösung über-

schüssigen kohlensauren Kalis, so treibt je 1 Aeq. dem Säure nur aus $\frac{3}{4}$ Aeq. des Carbonats die Kohlensäure aus und die concentrirte Lösung giebt zuerst Krystalle von $(\dot{K}\dot{H})\dddot{A}s_2 + \dot{H}$, darnach bei 100° eingetrocknet eine krystallinische Masse, $\dot{K}_2\dddot{A}s_3 + 3\dot{H}$, welche bei fortgesetztem Trocknen kein Wasser mehr verliert und in stärkerer Hitze zu einer glasigen Masse schmilzt.

Kohlensaures Natron wirkt auf überschüssige arsenige Säure in kochendem Wasser ebenso wie das Kalicarbonat, aber man kann das entstandene Natronsalz nicht in Krystallen erhalten Bei 100° zur Trockne verdampft besteht es aus $\dot{N}a\dddot{A}s_2$. Dasselbe gilt von der Lösung, die 2 At. Natron auf 3 At. arsenige Säure enthält. Syrupsdick ist dieselbe schwärzlich, wird beim Verdünnen aber wieder farblos; eingetrocknet besteht sie aus $\dot{N}a_2\dddot{A}s_3$ bei 100° und ist eine graue verwirrt krystallinische Masse, die ein wenig Arsensäure enthält.

Auf kohlensaure Alkalien wirkt arsenige Säure in dunkler Rothgluth auf gleiche Weise wie in wässriger Lösung, indem die beiden Salze $\dot{R}\dddot{A}s_2$ und $\dot{R}\dddot{A}s$ entstehen, ersteres bei Ueberschuss der Säure, letzteres bei Ueberschuss des Carbonats. [Es ist aber nicht ersichtlich, wie der Verf. den Ueberschuss der arsenigen Säure in dem ersteren Fall ermittelt, denn er hat das Gemisch, nach vorläufiger Lösung in Wasser, eingedampft, über freiem Feuer vorsichtig (ohne Verflüchtigung von Säure) bis zur Gewichtsconstanz erhitzt und dann den Betrag des Alkalis von dem in Arbeit genommenen Alkalicarbonat vom Totalgewicht des Rückstandes abgezogen. D. Red.]

Die Einwirkung der schmelzenden *Alkalihydrate* im grossen Ueberschuss auf arsenige Säure, sei es in einem Strom trockner Luft, sei es in Wasserstoff, Stickstoff oder Leuchtgas geht stets unter Zersetzung von Wasser und Bildung von arsensaurem Alkali vor sich. Das dabei entweichende Wasserstoffgas ist frei von Arsenwasserstoff. Wird nur ein kleiner Ueberschuss von Alkalihydrat genommen, so oxydirt sich ein Theil arsenige Säure auf Kosten des anderen und Arsen wird frei. Die beiden Alkalihydrate

verhalten sich nicht gleich, insofern Natronhydrat reichlicher zersetzt wird, als Kalihydrat.

Arsenigsaures Silberoxyd. Wenn eine so verdünnte Lösung von $\dot{K}\dot{H}\dddot{As}_2$, dass bei der Zersetzung durch Säure keine arsenige Säure ausfallen kann, mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt wird, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so werden auf 1 Aeq. arsenigsaures Salz 1,5 Aeq. Silbersalz verbraucht. Der anfangs voluminöse gelbe Niederschlag wird nachher krystallinisch und besteht bei 100° aus einem Gemenge wahrscheinlich von $\dot{Ag}_3\dddot{As}$ mit freier $\dddot{As}$. Wenn das saure Filtrat mit mehr Silbersalz vermischt und mit Ammoniak neutralisirt wird, fällt das gelbe Salz $\dot{Ag}_3\dddot{As}$. Das anderthalbfach arsenigsaure Natron fällt aus Silbersalz $\dot{Ag}_3\dddot{As}$ *). Pasteur giebt als Formel des gelben Silbersalzes $\dot{Ag}_2\dddot{As}$, welches der Verf. nicht erhalten konnte.

Arsenigsaures Bleioxyd. Der Niederschlag, welcher entsteht, wenn 1 Aeq. Bleizucker mit überschüssigem Ammoniak vermischt und zu einer wässrigen Lösung von ½ Aeq. arseniger Säure gesetzt wird, besteht bei 100° aus $\dot{Pb}_2\dddot{As}$. Vermischt man zweifach-arsenigsaures Kali oder anderthalb arsenigsaures Natron mit salpetersaurem Bleioxyd, so besteht der Niederschlag bei 100° aus $\dot{Pb}_3\dddot{As}_2 + 3\dot{H}$, welches der Verf. als dreibasiges Salz, $2(\dot{Pb}_3\dot{H}_3\dddot{As})$, betrachtet.

Arsenigsaures Kupferoxyd, erhalten durch Vermischen einer verdünnten Lösung von $\dot{K}\dot{H}\dddot{As}_2$ mit Kupfervitriol bis zur aufhörenden Fällung, besteht bei 100° aus einem Gemenge von $\dot{Cu}_2\dot{H}\dddot{As}$ mit arseniger Säure. Das saure Filtrat, wie beim Silbersalz behandelt, giebt einen Niederschlag, der nahezu aus $\dot{Cu}_2\dot{H}\dddot{As}$ besteht. Der aus anderthalb arsenigsaurem Natron bereitete enthält 2,35 Aeq. $\dot{Cu}$ auf

*) Die Bestimmung der arsenigen Säure im Silber- und Bleisalz geschah durch Oxydation mit Salpetersäure, Fällen mit Salzsäure resp. Schwefelsäure, und Ermittelung der Arsensäure als Ammoniak-Magnesia-Salz. Ebenso wurde die Säure im Kupfersalz bestimmt und ausserdem noch titrirend durch übermangansaures Kali.

löslich in Wasser und kochendem Weingeist, weniger leicht in kaltem Alkohol.

Zerlegt man dasselbe durch Chlorsilber, so bildet sich ein entsprechendes Chlorid, welches weiss krystallinisch, deliquescirend ist und mit Platinchlorid einen blassgelben, in Wasser unlöslichen, in concentrirter kochender Salzsäure leicht löslichen Niederschlag, $\left(C_4H_4{C_{10}H_5N \atop C_{10}H_5N}\right)Cl_2 + 2PtCl_2$, giebt.

Aus dem Bromid lässt sich auch mittelst Silberoxyds die Base als eine kräftige alkalische Flüssigkeit gewinnen — Aethylen-Dipyridyl-Diammoniumoxydhydrat.

Aber alle diese Verbindungen zersetzen sich viel leichter als die entprechenden Aethylbasen.

---

3) Ueber Chlorjodäthylen.

Bei der Einwirkung des Chlorjods auf Jodäthylen hoffte M. Simpson (*Proceed. of the Roy. Soc. XI. No.* 48. *p.* 590) das Trijodid des Aldehydens, $C_4H_3J_3$, zu gewinnen; aber der Erfolg war ein anderer. Nach heftigem Schütteln der wässrigen Lösung von Chlorjod mit dem Jodäthylen entstand aus letzterem eine schwarze ölige Materie, die nach Waschen mit verdünnter Kalilauge bei der Destillation fast völlig zwischen 146 und 152° C. überging.

Das Destillat war ein farbloses Oel von süssem Geschmack und 147° C. Siedepunkt, ein wenig in Wasser löslich. Seine Zusammensetzung ist C_4H_4JCl. Betrachtet man das Jodäthylen als $C_4H_3J + HJ$, so besteht die Einwirkung des Chlorjods auf dasselbe in einer Substitution von 1 At. Cl an Stelle von 1 At. J, d. h. es ist entstanden $C_4H_3J + HCl$. Bemerkenswerth ist, dass weder diese Verbindung noch Chloräthylen entsteht, wenn man Jodäthylen mit Chlorwasser behandelt.

---

4) Die Trennung der äthylirten Basen von einander.

In einer früheren Mittheilung (s. dies. Journ. LXXXIII, 191) hatte A. W. Hofmann vorgeschlagen, zur Reinigung nach Trennung des Diäthyloxamids vom diäthyloxaminsauren Aether durch Filtration, das erstere aus Wasser umzukrystallisiren, das letztere auf 0° zu erkalten. Jetzt empfiehlt er als einfachere und bessere Methode, das Gemisch beider mit siedendem Wasser zu behandeln, worin das Diäthyloxamid sich löst, und den als unlösliche Schicht obenaufschwimmenden diäthyloxaminsauren Aether mittelst eines Scheidetrichters zu trennen.

(*Proceed. of the Roy. Soc. XI. No.* 48. *p.* 526.)

---

5) Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Mannit.

Das Resultat der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Mannit geht nach J. A. Wanklyn und Dr. Erlenmeyer (*Proceed. of the Royal Soc. XI. No.* 47. *p.* 448) in folgender Art vor sich:

$$C_{12}H_{14}O_{12} + 11HJ = C_{12}H_{13}J + 12\dot{H} + 10J.$$

Die Verf. betrachten daher den Mannit als einen sechsatomigen Alkohol oder als das Hexylhydrid, in welchem 6 Atome Wasserstoff durch eine gleiche Atomenzahl von Wasserstoffsuperoxyd ersetzt sind: $C_{12}H_8(HO_2)_6$.

Das *Hexyljodid*, $C_{12}H_{13}J$, welches beim Destilliren von etwa 8 Grm. Mannit mit 100 C.C. concentrirtester Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom übergeht, ist eine schwere ölartige Flüssigkeit, welche bei Behandlung mit Wasser und Silberoxyd Hexylalkohol, $C_{12}H_{14}O_2$, liefert.

Bei Behandlung mit weingeistiger Kalilösung zerspaltet sich das Hexyljodid in Jodwasserstoff und Hexylen, von von denen ersteres weiter auf das Kali einwirkt. Das auf diese Weise erhaltene *Hexylen* ist ölig, leichter als Wasser, von höchst durchdringendem Geruch und etwa 68° C. Siedepunkt. Seine Constitution wurde erhärtet theils durch die Bestimmung der Dampfdichte, theils durch sein Verhalten

gegen Brom, mit welchem es sich unter heftiger Einwirkung und ohne Gasentwickelung zu $C_{12}H_{12}Br_2$ verbindet.

Die Ausbeute an Hexyljodid in dem oben angeführten Zersetzungsprocess war so gross, dass sie beinahe dem theoretischen Werth entsprach, denn die Verf. erhielten aus 96 Grm. Mannit 83 Grm. fast völlig reinen Jodids; sie hätten 111,8 erhalten sollen.

6) Ueber den Sombrerit.

Dieses wegen seines grossen Phosphorsäuregehalts bemerkenswerthe Mineral findet sich sehr reichlich auf einigen kleinen Inseln Westindiens, namentlich auf Sombrero (18^0 35′ nördl. Br. und 3^0 28′ westl. L.), westlich von St. Thomas. Es hat nach T. L. Phipson folgende Zusammensetzung (*Journ. of the Chem. Soc. XV. p.* 277):

Wasser	9,00
$\dot{\text{C}}\text{a}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{P}}}$	65,00
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{Al}}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{P}}}_3$	17,00
$\dot{\text{C}}\text{a}\ddot{\text{C}}$	5,00
NaCl	1,44
$\dot{\text{C}}\text{a}\dddot{\text{S}}$	1,36
$\ddot{\text{S}}\text{i}$	1,00
Quells. Ammoniak	0,20

Spec. Gew. = 2,52.

Der Verf. bildet daraus die Formel:

$$8.\dot{\text{C}}\text{a}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{P}}} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{Al}}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{P}}}_3 + 20\dot{\text{H}}.$$

Die Substanz ist weiss bis röthlich, dicht, hornartig und sieht aus wie ein zu hoher Temperatur erhitztes gelatinöses Phosphat. Es schliesst fossile Knochen und einige Muscheln ein. Einige Proben enthalten Eisenoxyd, andere nicht. An der Zunge klebt es wie Thon, in der Hitze phosphorescirt es nicht.

Der Verf. betrachtet dieses Gestein als ein bei hoher Temperatur in Berührung mit Wasser oder Dampf an die Oberfläche gestiegenes. Einige sehen es als fossilen Guano

an oder Guano, der durch vulkanische Thätigkeit modificirt ist. Harnsäure enthält dasselbe keine Spur.

Anwendbarkeit kann der Sombrerit in der Landwirthschaft finden, da er sich leicht pulverisiren lässt, aber das mit Schwefelsäure Aufgeschlossene zieht sehr stark Feuchtigkeit an und lässt sich nur schwierig trocknen. Man hat ihn bisher zur Fabrikation des Phosphors benutzt.

---

7) Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf ameisensaures Bleioxyd in hoher Temperatur.

Den von Limpricht 1856 zuerst beobachteten krystallinischen Körper $C_2HO_2HS_2$ (s. dies. Journ. LXVIII, 157) hat W. J. Hurst einer näheren Untersuchung unterwerfen wollen, aber seine Bemühungen sind von keinem Erfolg gekrönt worden (*Journ. of the Chem. Soc. XV. p.* 278).

Behandelt man trockne Ameisensäure mit Phosphorsulfid, PS_5, so destillirt eine Flüssigkeit über von genau 101° C. Siedepunkt, die keinen Schwefel in Verbindung enthält. Erhitzt man die Mischung in verschlossenen Röhren auf 106° C., so tritt Zersetzung ein, aber keine Bildung von Sulfoameisensäure. Unter 3 Atmosphärendruck erhitzt, stösst das Gemisch Ströme von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure aus, aber der bei 101° destillirende Rückstand enthält keinen Schwefel.

Ein gleiches Resultat ergiebt sich, wenn sowohl ein trocknes wie feuchtes Gemenge von ameisensaurem Bleioxyd mit Phosphorsulfid destillirt wird.

Also kann auf die Art, wie Kekulé die Sulfoessigsäure (Thiacetsäure) erhielt, die Thioformsäure (Sulfoameisensäure) nicht dargestellt werden.

Der nach Limpricht's Methode aus ameisensaurem Blei und Schwefelwasserstoff bei 200—300° C. — in höchst spärlicher Menge — erhaltene Körper krystallisirt in langen weissen Nadeln und wurde nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heisser Ameisensäure im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Seine Zusammensetzung war in 100 Th.:

C	27,93	29,25	28,21	
H	4,77	4,83	5,23	
S	58,11	52,87	56,7	55,15

Dieser Körper kann nicht Thioformsäure, $C_2HO_2HS_2$, sein, denn deren Formel verlangt: C 19,3; S 51,6; H 3,2. Seine Analyse wurde mit chromsaurem Blei nach Carius bewerkstelligt und das Wasser des Chlorcalciumrohrs war frei von schwefliger Säure. Der Schwefel wurde mit Salpetersäure oxydirt und besondere Sorgfalt auf die Bestimmung des $\dot{B}a\dddot{S}$ verwendet.

Die gereinigte Substanz erwies sich unter dem Mikroskop völlig homogen, die alkoholische Lösung derselben reagirt neutral. Die Lösung in Aether, Essig- oder Ameisensäure gab immer wieder dieselben glänzenden Nadeln. Diese schmelzen bei 120° C. und sublimiren in höherer Temperatur unverändert. Sie haben trocken einen nur schwachen, aber in Ameisensäure gelöst einen durchdringenden Schwefelgeruch. Sie werden nicht durch Salzsäure, Kali oder kohlensaures Kali und Schwefelammonium, aber leicht durch Salpeter- oder Schwefelsäure angegriffen. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat einen schweren weissen in Ammoniak und siedendem Alkohol löslichen Niederschlag, aus dessen Analyse sich keine befriedigende Formel entwickeln lässt.

8) Ueber die Wanderung des Phosphors in den Pflanzen

hat Benjamin Corenwinder (*Compt. rend. t. L, p.* 1135) Versuche gemacht, deren Resultate folgende sind:

1) Die jungen Pflanzen geben immer an Phosphorsäure reiche Aschen.

Nach der Reife der Samen oder Früchte enthalten Stengel und Blätter nur geringe Mengen Phosphorsäure, eine Beobachtung, welche mit der von Saussure und von Garreau gemachten übereinstimmt. Wenn die Pflanze unter normalen Umständen wächst, wenn alle ihre Samen vollständige Reife erlangt haben, enthalten Stengel, Blätter und Wurzeln gewöhnlich keine Spur Phosphorsäure.

2) Die Phosphorsäure ist in den Pflanzen in inniger Verbindung mit der stickstoffhaltigen Substanz enthalten. Löst man diese mit Wasser oder anderen Reagentien, so gehen gleichzeitig die Phosphate in Lösung; während sie unlöslich gemacht werden, wenn man durch Eintauchen der Pflanzen in kochendes Wasser die stickstoffhaltige Substanz coagulirt.

3) Die stickstofffreien und nicht nährenden Organe der Pflanzen scheinen auch frei von Phosphaten zu sein. Man findet keine Spur dieser Salze in dem holzigen Pericarpium gewisser Früchte, wie den Mandeln, Haselnüssen, Nüssen etc., deren Asche zum grössten Theil aus Kieselsäure und Kalk besteht.

4) Die von den Pflanzen ausgeschiedenen organischen Stoffe enthalten gewöhnlich keine Phosphorsäure. Wenigstens bestätigt sich diess bei der Manna und dem arabischen Gummi, wenn man von den zufällig in derselben vorhandenen Stickstoff und Phosphorsäure enthaltenden fremden Bestandtheilen absieht. Aller Phosphor wird also während des Reifens der Pflanze absorbirt.

5) Man weiss, dass man durch Zerreiben junger Pflanzen und Wurzeln, wie Rüben und Waschen des Breies mit Wasser Faserstoff erhält, der noch Pektose und die incrustirenden Substanzen enthält. Das Skelett der Pflanze verdankt also nicht den Phosphaten seine Festigkeit wie das der Thiere.

Die trocknen Blätter, welche während des Winters in den Wäldern liegen bleiben, geben Asche, die reich an Eisen, Kieselsäure und Kalk, aber frei von Phosphorsäure ist.

6) Die Meerespflanzen, welche auf Felsen wachsen enthalten beträchtliche Mengen Phosphate. Sie können in der Regel diese Salze nur aus dem Meerwasser entnehmen, obwohl die Analyse sie bis jetzt noch nicht darin nachgewiesen hat. Der Verf. hat vergebens Phosphorsäure im Wasser der Nordsee und im Kesselstein der Dampfschiffe gesucht, welche den Canal und den grossen Ocean befahren.

7) Der Pollen der Blumen und die Sporen der Cryptogamen enthalten bedeutende Mengen Phosphorsäure, ganz besonders reich ist der Pallen von *Lilium candidum*. Bemer-

säure ausgegeben, Sauerstoff aufgenommen, später, sobald sich die ersten Laubblätter gebildet haben, dagegen Kohlensäure zersetzt und Sauerstoff abgeschieden. Daher liesse sich vielleicht mit mehr Recht behaupten, die Keimperiode biete Erscheinungen dar, die denen diametral gegenüber stehen, welche die ganze spätere Entwickelung der Pflanzen zeigten. Man sieht also, dass durch derartige Theorien, die jedes realen Bodens entbehren, Nichts gewonnen, sondern nur der Standpunkt der Frage verrückt wird. Auch hier wie in so vielen anderen Punkten ist es das Verdienst Schleiden's zuerst auf den Kern der Frage aufmerksam gemacht, und darauf hingewiesen zu haben, wie nur in dieser Richtung angestellte Versuche Aussichten hätten, zur richtigen Lösung etwas beizutragen, und ist es zu bedauern, dass dieser Fingerzeig nicht die Beachtung gefunden hat, welche ihm gebührt. Er sagt*): „Die Fortentwickelung hat hier (bei Phanerogamen) gar nichts eigenthümlich Schwieriges, sondern umgekehrt der dem Keimen vorhergehende Zustand der ruhenden Vegetation"; und p. 571: „was aber als das am schwersten zu Erklärende hier stehen bleibt, ist, wie Verhältnisse, die in einem Embryo einen bestimmten Process einleiten können und einleiten müssen, eine Zeit lang ohne Wirksamkeit bleiben. Wesshalb treten hier (bei der Eichel) die chemischen Processe, welche die Keimung und Entwickelung ausmachen, nicht sogleich ein, sondern erst lange Zeit nachher?" Man sieht, diese Frage ist ausschliesslich chemischer Natur und mit ihrer Beantwortung noch lange nicht das Problem der Keimung gelöst, wohl aber bildet sie eine nothwendige Vorarbeit für eine vollständig mikroskopisch und chemisch durchgeführte Keimungsgeschichte. Sehr viele solcher mit grösster Genauigkeit und Gründlichkeit geschriebenen Monographien würden dann erst einen gründlichen Einblick in alle Verhältnisse des Keimprocesses gewähren. Zur Lösung jener chemischen Vorfrage einen wenn auch nur kleinen Beitrag zu liefern, ist der Zweck dieser Arbeit.

---

*) Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik von M. J. Schleiden. 4. Auflage. Leipzig 1861. p. 569.

Dass beim Keimprocess Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure ausgegeben wird, ist schon seit Rollo*) und Ingenhouss**) bekannt.

Auch die Gewichtsabnahme der Samen nach dem Keimen stellte Letzterer***) erst fest und nicht Sennebier†) wie Boussingault will. Diess sind jedoch alles nur gelegentliche Bemerkungen, eine zusammenhängende Arbeit über die Vorgänge beim Keimen findet sich zuerst in dem in anderer Beziehung so verdienstlichen Werke des grossen Théodore de Saussure, welches noch heute die Grundlage aller agriculturchemischen Arbeiten bildet: *Recherches chymiques sur la végétation* (*à Paris an XII.* 1804).

Er fand, indem er Samen unter einer grossen mit Quecksilber abgesperrten Glocke keimen liess, zwar Kohlensäure in Quantitäten der Luft beigemengt, welche abhängig erschienen von dem Gewicht des Samens und der Länge des Keims††), bestreitet aber das Vorhandensein anderer Gase. Es ist inzwischen auch natürlich, dass in Quantitäten von mehreren Litern Luft, er spricht z. B. von 4¼ und 9 Cub.-Z. Kohlensäure, die sich dabei entwickelt, einige Centimeter etwaiger anderer Gase gar nicht mehr nachzuweisen sind. Man kann den Sauerstoff der Luft zwar durch Phosphor absorbiren lasssen, aber der Stickstoff ⅘ des ganzen Volums bleibt ja zurück. Dann kann man auch nur einen sehr kleinen Bruchtheil dieser Luftmasse zur wirklichen Analyse verwenden. Ferner fand er, dass das Volumen der Luft bei der Keimung keine Aenderung erlitten habe, indem der verbrauchte Sauerstoff stets durch ein gleiches Volumen Kohlensäure ersetzt ward†††), wobei er noch annimmt, dass 100 Cub.-Z. CO_2 98 Cub.-Z. Sauer-

---

*) *Annales de chimie, tome 25, p. 37.*

**) Versuche mit Pflanzen, 3 Bände, von Johannes Ingenhouss, aus dem Englischen von Scherer. Wien 1788—90.

***) Ueber Ernährung der Pflanzen. Aus dem Englischen von Fischer. Leipzig 1798. p. 70, 71 etc.

†) *Mémoires chimiques et physiques sur l'influence de la lumière solaire à Génève.*

††) A. a. O. p. 13 u. 19.

†††) A. a. O. p. 7.

stoff enthalten*). Desshalb scheint ihm aber auch dieses Resultat nicht ganz sicher, er hat in späteren Versuchen bald eine Volumenvergrösserung, bald eine Volumenverminderung gefunden**). Wahrscheinlich beruhen die Wiedersprüche auf Ablesungsfehlern, denn bei grossen und breiten Glocken, wie er sie angewendet, müssen sie viel grösser werden, weil die Parallaxe so bedeutend wird, die auch bei Anwendung des Kathetometerfernrohrs nicht ganz umgangen werden kann. Vor Allem hindert aber das Wasser, welches sich auf dem Quecksilber befindet, um dem Samen das Keimen zu ermöglichen, jede genaue Ablesung, und giebt um so leichter zu Fehlern Veranlassung, als es nach Beendigung des Keimprocesses nicht mehr vorhanden ist, da es grösstentheils von den Samen absorbirt wurde.

Aus allen seinen Versuchen folgert nun Saussure, dass der Gewichtsverlust, den der Samen beim Keimen erleidet, sich nicht auf den Austritt des Kohlenstoffes zurückführen lässt. Wenn er nämlich das Gewicht des getrockneten Schleimes, Zuckers etc. (die Stoffe, welche durch die Endosmose aus dem Samen in das ihn umgebende Wasser übergegangen sind) und das Gewicht der Kohlensäure zusammenzählt, welches sich ebensowohl während des Keimens als während des Trocknens der Keime unaufhörlich aus ihnen entwickelt, die Summe dann abzieht von dem ursprünglichen Gewicht des Samens, so erhält er einen viel kleineren Gewichtsverlust, als die directe Wägung der getrockneten Keime ergiebt.

Er glaubt daher diesen Verlust einer äquivalenten Menge Wassers zuschreiben zu müssen, welche aus dem Wasserstoff und Sauerstoff der einzelnen Bestandtheile des Samens sich gebildet habe***).

---

*) A. a. O. p. 9.

**) Das behauptet auch Davy (Elemente der Agriculturchemie, deutsch von F. Wolff. Berlin 1814). Er liess eine Kartoffel in 24 Cub.-Z. Luft keimen und fand, als der Schössling ½ Zoll lang war, dass 1 Cub.-Z. Sauerstoff absorbirt, dagegen nur ¾ Cub.-Z. CO_2 entwickelt war.

***) A. a. O. p. 18—20.

An diese Behauptungen knüpft nun Boussingault*) an. Er findet es zunächst wohl bedenklich, dass die Summe der chemischen Veränderungen im Samen so einfacher Natur sein sollen. Schon Becquerel, führt er an, hat eine Säure gefunden, die sich beim Keimen in ziemlicher Menge bildete**), ob Essigsäure oder Milchsäure ist ungewiss, er entscheidet sich für die letztere. Dieses kann ich wenigstens für *Lepidium sativum* nicht bestätigen. Ich habe sie zu wiederholten Malen in einem Uhrglase auf blauem Lakmuspapier keimen lassen, ohne jemals eine Röthung wahrgenommen zu haben. Natürlich muss man dabei stets den Gegenversuch anstellen, Lakmus nämlich in einem anderen Uhrglase mit demselben Wasser begiessen, weil häufig von Kohlensäure oder anderen irgendwie in der Luft des Zimmers verbreiteten Säuredämpfen, das Papier eine vorübergehende Röthung erhält, die dann doch keineswegs der Keimung zugeschrieben werden darf. Entweder ist also die gefundene Milchsäure ein Product der Gährung des Zuckers und steht als solches in keiner directen Beziehung zum Keimprocess, oder die Bildung derselben ist eine Eigenthümlichkeit gewisser Pflanzenfamilien. Da Boussingault die Pflanzen, mit denen er das Experiment angestellt, ebensowenig nennt als die von Becquerel gebrauchten, kann ich diese Frage nicht entscheiden. Später habe ich Leguminosen und Gramineen auch auf Lakmus in derselben Weise keimen lassen, und nicht nur keine Reaction, sondern im Gegentheil eine schwach basische bemerkt, eine Eigenthümlichkeit, deren Knop in seiner Habilitationsschrift schon gedenkt, und die gewiss mit dem soeben von Stohmann***) entdeckten Verhalten der Wurzel der in wässrigen Lösungen vegetirenden Pflanzen zusammenhängt, wonach sie so stark und anhaltend basisch reagirt, dass nur der wiederholte Zusatz von Säure die weitere Vegetation möglich macht, weil sich sonst Niederschläge an der Wurzel

*) Die Landwirthschaft in ihren Beziehungen zur Chemie, Physik und Meterologie, deutsch von Gräger. 1843.

**) A. a. O. p. 25.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 138 f.

bilden, die ihr Wachsthum verhindern. Um nun über das Keimen Aufschluss zu erhalten, scheint Boussingault die Elementaranalyse das geeignetste Mittel. Es ist jedoch nicht schwer zu beweisen, dass sie für diese Untersuchungen viele Nachtheile gegenüber der Gasanalyse besitzt, ja dass sie hier vielleicht ganz unbrauchbar sich erweist. Zunächst kann man mit der Elementaranalyse doch nur sagen, so und so viel Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff fehlen, was aber aus ihnen geworden, von welchen Verbindungen, ob von den Kohlehydraten oder einem Proteïnkörper sie herstammen, zu welchen neuen Verbindungen sie zusammengetreten, sind Fragen, die dabei vollständig unbeantwortet bleiben, wenn man nicht das vage Gebiet der Hypothesen betritt, wie Boussingault allerdings thut.

Nimmt man nun auch an, er habe die allein richtige Methode der Verbrennung (denn die Samen sind bekanntlich schwefel- und chlorhaltig) mit $PbO, 2CrO_3$ und $KO, 2CrO_3$ angewendet (er sagt Nichts darüber), so ist doch die Genauigkeitsgrenze bald erreicht. Wenn man solche S und Cl haltigen Körper mit anderen Substanzen verbrennt, so bildet sich stets SO_3, welche von Kali absorbirt wird und den Kohlenstoffgehalt zu hoch erscheinen lässt, und macht man auch durch Einschaltung einer Röhre mit PbO_2 diesen Fehler kleiner, so wird doch stets die Wasserstoffbestimmung alterirt, indem sich etwas Cu_2Cl bildet, welches flüchtig ist und in dem Wasser der Kugel des Chlorcalciumrohres zurückbleibt. In Betreff der oben erwähnten Genauigkeitsgrenze zeigt schon eine ganz oberflächliche Betrachtung, wie viel mehr die Gasanalyse darin leistet. Nehmen wir den einfachsten Fall, es habe sich etwas Wasserstoff gebildet, denn wenn Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, stellt sich das Verhältniss für die Gasanalyse noch weit günstiger, da dieselben bei der Verbrennung grössere Contractionen geben. 1 C.C. Wasserstoff wiegt 0,00008961 Gr. mit Sauerstoff zu Wasser verbunden wiegt es 0,0008 Gr., eine Masse, wie man sieht, die sich durch die Elementaranalyse doch wohl in den meisten Fällen wird mit Genauigkeit nicht feststellen lassen. Nun enthält ein corrigirter Theilstrich der von mir angewandten Eudiometer 0,2—0,26 C.C.

dass das obige Quantum Wasserstoff beinahe 5 Theilriche einnehmen würde. (Ich setze in beiden Fällen 76 Bar. und 0° C. voraus.) Verpufft man diese 5 Voluen mit der nöthigen Menge Sauerstoff, so erhält man eine ontraction von 7,5 Theilstrichen. Bedenkt man nun, dass olumenveränderungen von 0,5 Theilstrichen sich doch stets schweisen lassen, so sieht man, dass die Fehlergrenze hier ırch die Gasanalyse um das 15fache hinausgeschoben ird. Endlich aber liegt für die Elementaranalyse eine ehlerquelle, die unter Umständen alle bisherigen weit ertreffen kann, in der Schwierigkeit, die so äusserst hyoskopischen Samen absolut wasserfrei zu erhalten. Einal verlieren sie fortwährend Wasser, bis sie anfangen sich ı bräunen und brenzlich zu riechen, und dann ziehen sie ieder bei der grössten Vorsicht, wäre es auch nur wähnd der Wägung, Wasser an. Die Schwankungen in dem euchtigkeitsgehalte der Luft sind dabei schon von Einss*). Man kann nun zwar dadurch, dass man die Samen ets eine gleich lange Zeit und unter denselben Umständn trocknet, auf gleiche Weise wägt etc., den Fehler nigermaassen verringern, wohl aber kaum auf 0,001 Grm. nabdrücken, um so mehr, als die gekeimten Körner weit uchter sind und daher auch längere Zeit trocknen müssen, so die Umstände keineswegs gleich sind. Die einzige Meode, vermittelst deren man in den gewöhnlichen Fällen nügende Resultate erzielt, ist die von Liebig zuerst angebene**). Ob Boussingault diese angewendet ist indestens fraglich. Ausserdem sind grosse Vorsichtsmaassgeln nöthig, um zu verhindern, dass die Samen nach dem rocknen beim Ueberfüllen in das Röhrchen, aus welchem an die entsprechende Quantität in die Verbrennungsröhre hüttet, Wasser anziehen. Dass seine Arbeit nun an eben esen Mängeln in hohem Maasse leidet, zeigt eine genauere etrachtung derselben. Seine Resultate widersprechen sich

*) Daher kann man auch nicht, wie in so vielen anderen Fällen, n Wassergehalt eines *bestimmten* Samens ein für alle Mal bestimn und als bestimmten Factor bei allen Analysen in Rechnung hen.

**) Die Analyse organ. Körper. Vieweg, Braunschweig. 1854.

durchaus und in allen Punkten: und dass nicht etwa Nachlässigkeiten und Unkenntniss der Manipulation die Schuld trägt, dafür bürgt denn doch Boussingault's oft erprobte Genauigkeit und Präcision. Hier allerdings verliert er kein Wort über Ausführung oder angewendete Methoden etc., obwohl er kurz vorher sagt, er wolle durch seine Arbeit nichts entscheiden, sondern nur den Weg zeigen, auf welchem allein man zur Lösung dieses Problems gelangen könne. Es sind überhaupt nur 4 Versuche ausgeführt.

Nur in dem einen mit Waizen angestellten (p. 31) lässt sich der Verlust an Substanz — er trocknet vor dem Keimen und nach demselben und bestimmt die Differenz als Verlust — genau ausdrücken als Kohlenstoff und Wasser, wo denn also das Luftvolumen unverändert bleiben muss, weil der Sauerstoff derselben sich mit dem Kohlenstoff verbunden hat und die Kohlensäure denselben Raum einnimmt. Diesem Versuche steht ein anderer gegenüber — er ist auch mit Waizen ausgeführt (p. 29) — bei welchem ein so grosser Austritt von Sauerstoff erfolgt sein soll, dass er nicht nur zur Bildung von Kohlenoxyd und Wasser hinreicht mit allem ausgetretenen Kohlen- und Wasserstoff, sondern dann noch 0,010 Grm. übrig bleibt. In diesem Falle hätte sich das Volumen der Luft bedeutend vergrössern müssen, denn ausser dem Ueberschusse an Sauererstoff wäre für $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff 1 Vol. Kohlensäure in die Atmosphäre getreten (1 Vol. $CO + \frac{1}{2}$ Vol. $O = 1$ Vol. CO_2). Dazwischen steht dann ein dritter Versuch mit Kleesamen ausgeführt, p. 27, bei welchem der ausgetretene Sauerstoff nicht ganz zur Bildung von Kohlenoxyd und Wasser hinreicht, es würden noch 0,014 Grm. fehlen. Auch in diesem Falle würde aus den angegebenen Gründen eine wenn auch geringe Vermehrung des Volumens der Luft stattfinden. Nun ist dort aber ein letzter Versuch, p. 30, mit Erbsen ausgeführt, der Alles in Frage stellt, denn der Verlust muss als Wasser, Ammoniak und Kohlenstoff aufgefasst werden, wo dann doch noch ein Plus von unverbundenem Wasserstoff bleibt, allerdings nicht hinreichend zur Bildung von C_4H_4. Besonders auffallend ist hier der Austritt von Stickstoff, währen d bei den anderen Versuchen eine entschiedene

immerhin wunderbare Vermehrung und Aufnahme desselben statt zu finden scheint. Die Aufnahme des Stickstoffs ist natürlich ganz zweifelhaft, denn die Vermehrung desselben kann ja bloss relativ d. h. durch den Austritt von Kohle und Wasserstoff bedingt sein, wodurch der Same einen grösseren Procentgehalt an anderen Bestandtheilen, also auch an Stickstoff zeigen muss. Dass ich die Zahl dieser jetzt wenigstens ganz nutzlosen Versuche nicht vermehren mochte, ist begreiflich. Ich griff desshalb auf Saussure's Arbeit zurück, da diese die einzige ist, die positive Resultate in dieser Frage erzielt hat*). Mehrere Versuche, die einzelnen näheren Bestandtheile der Samen vor und nach dem Keimen quantitativ zu bestimmen und so auf die einfachste Weise darzuthun, welche Stoffe zersetzt, welche neue Producte sich gebildet hätten, und in welcher Menge, missglückte vollständig wegen der Unvollkommenheit der bisher bekannten Methoden zur Trennung der einzelnen namentlich stickstoffhaltigen Stoffe und ihrer quantitativen Bestimmung.

Dass übrigens je nach der Natur des Samens sehr verschiedene neue Stoffe während des Keimens gebildet werden, zeigte sich doch schon bei diesen wenigen Versuchen. Desshalb dürfte die Annahme allgemeiner Gesetze, die man aus einigen Versuchen mit einer oder ein Paar Species abstrahiren möchte, ganz unstatthaft sein, und nur Monographien, wenigstens der Familien, Ansprüche auf Werth besitzen. So fand ich bei *Lepidium sativum* stets ein ganz wenig Bittermandelöl in der gallertartigen Flüssigkeit, welche ausserdem viel Pflanzenleim enthält, aber auch nur bei der Kresse, bei keinem anderen von mir untersuchten Samen. Auch diess zeigt wieder, wie vage jeder Schluss sein würde, den man aus Boussingault's Elementaranalyse zu ziehen etwa versuchen wollte. Denn abgesehen davon, dass so weit gehende Zersetzungen, wie die, von welcher das Auftreten von Bittermandelöl Zeugniss giebt, eine Veränderung im

*) Handwörterbuch der Chemie von Gmelin, 5. Band, Heidelberg 1858, ist p. 150 Scheele erwähnt, ich konnte leider die Arbeit darüber wegen der Seltenheit des Werkes nicht erhalten.

Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Samens hervorbringen werden, hat er auch einen Verlust, der sich gar nicht in Rechnung ziehen lässt. Bittermandelöl, wie Essigsäure oder Milchsäure (die er ja gefunden haben will) sind flüchtig, und wenn nun ihr Siedepunkt auch höher liegt, als der des Wassers, so gehen doch bekanntlich schon mit den Wasserdämpfen diese Stoffe grösstentheils fort, und bei solchen Verlusten ist es kein Wunder, wenn seine Versuche nicht übereinstimmen. Auch verlieren gekeimte Samen beim Trocknen unaufhörlich Kohlensäure, wie Saussure zuerst gezeigt hat, und was ich übrigens vollständig bestätigen kann, ein Umstand, den Boussingault aber ganz ausser Acht gelassen hat, indem er den ganzen Kohlenstoffverlust dem Keimprocesse zur Last legt, während die beim Trocknen entwickelte Kohlensäure doch kein Product des Lebensprocesses sein kann.

Die erste Frage, welche sich aufdrängt, wenn man aus den beim Keimprocesse sich entwickelnden Gasen einen Schluss machen will auf die Natur und den Grad der Zersetzungen der einzelnen Stoffe in den Samen ist unbedingt folgende:

Ist Kohlensäure das einzige Gas, welches sich bei dem Keimprocess entwickelt, und wenn noch andere auftreten, gehören sie nothwendig zum Keimprocesse selbst, oder sind sie das Product einer zufällig nebenher stattfindenden Zersetzung?

Saussure*) und nach ihm alle Anderen behaupten zwar, dass dem so sei, aber aus den oben angeführten Gründen hielt ich einen Zweifel an dieser Angabe für gerechtfertigt.

Ich machte zunächst das Experiment von Saussure nach, aber nicht in der Weise, dass ich auch Samen in einer grossen Glocke keimen liess, sondern in kleinen, zugeschmolzenen Glasgefässen, weil nur aus denen mit Sicherheit eine Probe zur vollständigen Analyse gewonnen werden kann und man die auch durch das Quecksilber längst den Glaswänden stattfindende Diffusion, die Bunsen zuerst

*) A. a. O. p. 8 ss.

bewiesen hat, vermeidet. Dabei stellte sich dann aber sogleich die Schwierigkeit heraus, dass durchaus nicht alle Samen unter diesen Verhältnissen keimen wollen, d. h. ohne Erde in zugeschmolzenen Glasröhren. Ich machte lange Versuche mit den Pflanzen der verschiedensten Familien als z. B.: *Triticum spelta*, *Polygonum fagopyrum*, *Aurinia corymbosa*, *Festuca sativa*, *Linum usitatissimum*, ohne jemals eine Entwickelung der *radicula* zu bemerken. Mit den Leguminosen und Cruciferen ging es besser, ich konnte desshalb auch nur mit Samen aus diesen beiden Familien experimentiren.

Versuchsreihe mit *Lepidium sativum*:

Aus Glasröhren stärksten Kalibers wurden längliche Kolben geblasen, in Dimensionen jedoch, dass sie in die Quecksilberwanne hineingingen, weil sonst die Ueberfüllung der Luft in das Absorptionsrohr nicht möglich gewesen wäre. Eine entsprechende Menge Samen (Cubikinhalt durch Versuche ermittelt) nebst der nöthigen Menge Wasser wurden hineingethan und dann vor der Lampe die Röhre oben ganz lang ausgezogen. Es ergab sich in der Folge sehr bald, dass, wenn mehr als etwa 5 Kressensamen in die Kölbchen von etwa 150 C.C. Inhalt gethan wurde, jede Keimung unterblieb. Nachdem dann in freier Luft mittelst einer bis auf den Boden des Kolbens reichenden Röhre so lange Luft in dieselbe hineingesogen war, bis man gewiss sein konnte, alle Zersetzungsproducte des Leuchtgases, die beim Ausziehen des Glases stets in dasselbe hineinkommen, durch Luft von normaler Zusammensetzung verdrängt zu haben, wurde die Spitze des Kolbens vor einer kleinen Spirituslampe abgezogen und derselbe nun im Dunkeln sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit, die, wie Sachs neuerdings gezeigt hat*), von der Temperatur abhängig ist und mir am kürzesten schien, wenn das Thermometer 30° C.**)

*) Bericht über die Fortschritte der Agriculturchemie von Hoffmann. 59—60.

**) In der Folge dieser ganzen Arbeit ist stets, wenn von der Temperatur die Rede ist, dieselbe in Graden des 100theiligen Thermometers (Celsius) angegeben.

zeigte, war denn der Keimprocess so weit vorgeschritten, dass das Würzelchen etwa ½ Zoll lang war und die Kotyledonen eben sichtbar, wenigstens bei Einzelnen. Es dauerte diess im Mittel 12 Tage, obgleich einige wenige Samenkörner stets schon nach 3 Tagen so weit waren, wo andere indessen eben erst aufquellten, ohne auch nur die *radicula* zu zeigen. Diese ungeheure Ungleichheit in der Zeitdauer der Entwickelung ist nun zwar ein grosser Uebelstand, lässt sich aber nicht vermeiden und nur dadurch einigermaassen ausgleichen, dass man dann den Process unterbricht, wenn die Mehrzahl der Körner in das erwähnte Stadium tritt, denn auf alle zu warten ist unmöglich. Alsdann wurde die dünne Spitze des Glaskolbens unter Quecksilber abgebrochen, ein Theil des Gases in das Absorptionsrohr gebracht und genau analysirt. Alles nach den bekannten Bunsen'schen Methoden. Zu bemerken ist noch, dass hierbei stets eine Volumvermehrung stattfand, was leicht wahrzunehmen war an den Blasen, die nach dem Abbrechen der Spitze unter dem Quecksilber durch dasselbe in die Höhe stiegen. Einen anderen Erklärungsgrund für diese Erscheinung giebt es nicht, denn die Schwankungen im Luftdrucke, die zwischen den Anfangs- und Endtagen des Versuchs etwa stattgefunden haben könnten, sind viel geringer als der Druck der Quecksilbersäule, gebildet durch das Niveau der Wanne und der Spitze des Kolbens, da diese meistens 3—4 Z. betrug.

Versuch 1.

	Volumen*).	Druck in Mm.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfängliches Volumen	149,0	0,7054	23,9	96,65
Nach Absorpt. mit $\dot{K}a\dot{H}$	109,4	0,6969	21,3	70,74
Nach Absorption mit pyrogalluss. Kali**)	109,2	0,6920	20,7	70,25

*) Hier ist stets das corrigirte Volumen + dem doppelten Meniscus gemeint.

**) Ueber den Werth dieser Methode gegenüber dem Phosphor siehe Bunsen's gasom. Methoden.

	Volumen.	Druck in Mm.	Temp. C.	Vol. bei 0° 1 M. Druck.
Nach Ueberfüllung ins Eudiometer	198,3	0,2794	21,1	51,40
Nach Zulassung v. Luft	239,3	0,3196	21,5	70,91
Nach der Explosion mit Knallgas	236,6	0,3163	21,9	69,28

Kohlensäure fehlt.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	26,79
O	0,507
H	1,538
N	71,165
	100,000

Versuch 2.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfängliches Volumen	162,7	0,7187	23,2	107,7
Nach CO_2 Absorption	140,2	0,7192	20,7	93,71
Nach Ueberfüllung	246,0	0,3216	21,6	73,30
Nach Explosion + Knallgas	245,5	0,3192	22,8	72,35
Nach H Zulassung	313,9	0,3902	20,7	113,9
Nach der Explosion	256,7	0,3328	20,5	79,45
Nach CO_2 Absorption	245,3	0,3468	20,4	79,27

Nach nochmaliger Einführung einer sehr harten Kalikugel kam das ursprüngliche Volumen 79,45.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	12,99
O	14,01
H	0,75
N	72,26
	100,00

Versuch 3.

	Vol.	Druck.	Temp.C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfängliches Volumen	171,9	0,7254	23,6	114,8
Nach CO_2 Absorption	117,7	0,7007	22,15	76,28
Nach Ueberfüllung	214,9	0,2902	23,0	58,86
Nach Explosion + Knallgas	214,5	0,2879	22,55	57,06
Nach O Zulassung	311,0	0,3838	22,65	110,3
Nach Explosion + Knallgas	311,6	0,3846	22,4	110,6
Nach H Zulassung	474,1	0,5459	22,7	239,0
Nach der Explosion	234,4	0,3104	20,15	67,76

Es sind zugesetzt: H 114,16 Vol.,
welche 57,08 O gebrauchen,
zugesetzt 53,24 O,
bleiben als im Gase vorhanden 4,44 Vol.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	33,55
O	5,013
H	1,355
N	60,082
	100,00

Versuch 4.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfangsvolumen	167,4	0,7249	25,25	111,05
Nach CO_2 Absorption	109,65	0,6921	23,15	70,003
Nach Ueberfüllung	223,0	0,3062	24,8	62,60
Nach Explosion + Knallgas	220,4	0,2931	23,4	59,52
Nach H Zulassung	359,1	0,4316	24,8	142,1
Nach d. Explosion + Knallgas	359,1	0,4316	24,4	142,2

H ist nicht mehr im Gase vorhanden.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	36,96
O	0,93
H	1,87
N	60,24
	100,00

Versuch 5.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfangsvolumen	161,2	0,7236	23,15	107,5
Nach CO_2 Absorption	112,0	0,6965	22,85	71,97
Nach O Absorption mit pyrogallussaurem Kali	106,3	0,6876	21,2	67,82
Nach Ueberfüllung	257,1	0,3273	23,3	77,54
Nach O Zulassung	305,9	0,3750	23,7	105,5
Nach d. Explosion + Knallgas	300,3	0,3725	23,9	102,8
Nach CO_2 Absorption	291,9	0,3844	24,95	102,8

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	33,05
O	3,86
H	1,58
N	61,51
	100,00

Versuch 6.

	Vol.	Druck.	Temp.C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
nfangsvolumen	155,4	0,7165	24,0	102,3
ach CO_2 Absorption	99,5	0,6855	23,4	62,82
ach O Absorption	97,7	0,6858	23,6	61,67
ach Ueberfüllung	180,7	0,2506	25,0	41,38
ach O Zulassung	217,1	0,2877	24,2	57,40
ach Explosion + Knallgas	213,9	0,2830	25,1	56,72

ohlensäure fehlt auch hier.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	38,59
O	1,12
H	0,66
N	59,63
	100,00

Versuch 7.

Schon nach 4 Tagen unterbrochen, als noch lange nicht lie Hälfte der Samen gekeimt waren.

	Vol.	Druck.	Temp.C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
nfangsvolumen	155,1	0,7217	14,6	106,3
ach CO_2 Absorption	142,3	0,7220	15,9	97,09
ach Ueberfüllung	271,1	0,3430	19,96	86,68
ach Explosion + Knallgas	268,76	0,34545	19,3 *)	86,68
ach H Zulassung	364,63	0,4419	18,3	151,0
ach der Explosion	315,8	0,3978	18,6	117,6

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	8,65	20,38
O	11,73	
N	79,62	
	100,00	

Zuerst eine Bemerkung über die Bestimmung der CO_2. a Kalihydrat nicht blos die Kohlensäure, sondern auch S, SO_2, HCl etc. absorbirt, so musste ich mir zunächst ewissheit verschaffen, dass diese Gase nicht vorhanden

*) Ich habe die Correction des Barometers (Unterschied der usdehnung des Gases und des Quecksilbers) nicht ausgeführt, da für die Resultate gleichgültig ist, wenigstens bei Temperatur-fferenzen bis zu 5° C.

seien, denn dadurch wäre die Bestimmung der Kohlensäure natürlich wesentlich alterirt worden.

Ich löste desshalb die Kalikugel, sobald ich sie aus dem Absorptionsrohr herausgenommen, in destillirtem mit Essigsäure versetztem Wasser auf, fügte etwas Stärkekleister zu und gab so lange von einer sehr verdünnten Jodlösung hinzu, bis Bläuung eintrat. Da jedoch das Kali an und für sich Verunreinigungen enthält, muss man stets den Gegenversuch machen mit einer in derselben Form von demselben Stücke gegossenen Kugel, die man ebenso titrirt. Meine Jodlösung enthielt in 1 C.C. 0,00050439 Grm. freies Jod. Ich habe aber hierin wie im Verlauf der ganzen Untersuchung niemals die besagten Gase nachweisen können, denn stets waren die Differenzen zwischen dem Scheinversuch und dem wirklichen so klein, dass sie ganz in das Gebiet der Versuchsfehler fallen. Z. B.:

		Schein-versuch.	wirklicher Versuch.	
gebraucht	I.	2,0	2,2	
„	II.	2,0	2,8	
„	III.	5,6	5,4	
„	IV.	3,9	4,7	
„	V.	0,2	0,6	(mit der zehnfach
„	VI.	0,7	0,7	concentrirten Lösung).

Meine Versuche widersprechen den Angaben von Saussure, ehe man aber ihnen irgend welchen Werth zuerkennt, muss nachgewiesen werden, ob bei der Zersetzung dieser Samen auch Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure auftritt oder nicht. Er führt nun an, dass bei der Fäulniss (*putréfaction*), die dadurch eingeleitet wird, dass Samen unter Wasser sich befinden, oder in einem Raume, in welchem kein Sauerstoff ist, etwa in Stickstoff, Kohlenwasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure entwickelt werde, dagegen bei der Zersetzung in der Luft bei Gegenwart von Wasser Wasserstoff allein ausgegeben werde. Da er diese Angaben ganz allgemein hält und gar nicht hinzufügt, bei welchen Samen er diese Beobachtungen gemacht habe, so musste ich dieselben, so wahrscheinlich sie a priori auch sind, da sie zeigen würden, dass die Proteïnstoffe sich zersetzen, doch im vorliegenden Falle einer speciellen Prüfung unterziehen.

Unter ganz gleichen Umständen, sowohl was Gewicht der Körner als Menge des angewendeten Wassers betraf, wurde in die erwähnten Kölbchen ganz zu Brei im Mörser zerquetschte Kresse eingeschmolzen und dann im Dunkeln sich überlassen. Nur die Zeit verlängerte ich, um ganz sicher zu gehen; bei den folgenden Versuchen sind im Mittel 22 Tage massgebend. Offenbar waren bei also zerquetschten Samen die Bedingungen zur Fäulniss schon viel günstiger, als wenn ich sie etwa so scharf und lange getrocknet haben würde, dass sie dadurch die Keimkraft verloren hätten, ganz abgesehen davon, dass Kressesamen dieselbe ziemlich schwer verliert, und in der Hitze Zersetzungen in den stickstoffhaltigen Bestandtheilen stattfinden könnten, die die Fäulniss der Samen nachher verlangsamen, wenn nicht ganz verhindern möchten. Da aber beim Ueberfüllen des Gases aus dem Kolben in das Absorptionsrohr die Verunreinigung des Quecksilbers durch Theile des Breies zu störend war, musste das Auffangen des Gases unter luftfreiem Wasser bewirkt werden. Die gebräuchliche Methode, um Wasser luftfrei zu machen, ist aber sehr weitläufig (der Kolben muss vor der Lampe ausgezogen werden) und auch kostspielig, weil der Kolben nur einmal gebraucht werden kann. Da ich nun im Verlauf dieser ganzen Untersuchung über solchem Wasser die Gase aufgefangen habe, weil bei den Versuchen mit Kohlensäure, wie später zu zeigen sein wird, Gefässe angewendet werden mussten, die nicht in die Quecksilberwanne passten, und überhaupt jede Verunreinigung des Metalls störend ist, auch das Ueberfüllen viel leichter und schneller geht, so war es nothwendig, auf möglichst schnelle und einfache Weise Wasser luftfrei herzustellen. Zu dem Ende wurde eine gewöhnliche Kochflasche, deren Inhalt für einen Versuch ausreichte, mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen, um 2 Glasröhren aufzunehmen, deren eine möglichst weit und ganz kurz war, so dass sie nur eben durch den Kork reichte; die andere ziemlich enge dagegen ging nicht nur beinahe bis an den Boden des Gefässes, sondern war auch ausserhalb sehr lang. Um sich des luftdichten Verschlusses des

Korkes zu versichern, wurde er mit einer dicken Kautschukplatte überzogen. Siegellack ist nicht empfehlenswerth, er schmilzt bei langem Kochen und tropft herunter. Durch das lange enge Rohr wurde mittelst eines aufgesetzten Trichters der Kolben mit destillirtem Wasser gefüllt und so lange gekocht, bis alle Luft ausgetrieben war; behufs der Abkühlung wurde die Spitze der langen engen Glasröhre vor einer kleinen Spirituslampe abgezogen, während das Wasser noch kochte, dann ein sehr gutes dickes Kautschukrohr auf das weite kurze Glasrohr aufgesetzt und mit einem seidenen Faden festgebunden. Nachdem das Wasser soeben zu kochen aufgehört, steckt man in das Kautschukrohr einen passenden Glasstab, dessen Ende am besten abgeschliffen ist, so hinein, dass er genau auf der Oeffnung der Glasröhre sitzt. Da sehr bald über dem Wasser in dem Kolben ein luftleerer Raum entsteht, drückt die äussere Luft den Glasstab nur noch fester auf die Röhre, so dass unmöglich irgendwie Luft eindringen kann. Der beste Beweis für den Schluss aller Theile ist es, wenn das Wasser aus der engen Röhre ganz verdrängt ist, weil die Tension des Dampfes in derselben wegen der kälteren Temperatur ihres ausserhalb der Flasche sich befindenden Theils, stets geringer ist, als in dem luftfreien Raume über dem Wasserniveau der Flasche. Soll das Wasser gebraucht werden, so zieht man zunächst langsam den Glasstab aus dem Kautschukrohr heraus, was zuweilen schwer ist, kneipt dann die Spitze der engen bis auf den Boden reichenden Glasröhre ab und giesst das Wasser aus der weiten kurzen Röhre aus. Je weiter diese demnach ist, um so schneller kann man ausgiessen, um so weniger kommt die Luft mit dem Wasser in Berührung. Die Flasche kann natürlich so lange gebraucht werden, bis die enge Röhre zu kurz geworden ist, um sie abschmelzen zu können. Zuweilen nur wird die Kautschukplatte, welche den Ueberzug des Korkes bildet, schadhaft, und ist dann allerdings zu erneuern.

Die Untersuchung der über diesem Wasser aufgefangenen Luft aus den Kolben, in welchen sie mit der zerquetschten Kresse meist 22 Tage in Berührung gewesen war, ergab nun folgende Resultate:

Versuch 1.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfangsvolumen	171,3	0,7216	24,3	113,5
Nach CO_2 Absorption	154,8	0,7301	23,6	104,0
Nach O Absorption	148,9	0,7267	25,3	99,04
Nach Umfüllung	295,7	0,2680	23,9	72,86
Nach O Zulassung	395,8	0,4677	21,9	171,4
Nach Explosion + Knallgas	389,9	0,4736	21,3	171,3
Nach Absorpt. mit KaOHO	381,3	0,4847	22,05	171,5

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	8,37
O	4,37
N	87,26
	100,00

Versuch 2. Dauer 29 Tage.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	151,8	0,7269	18,2	103,4
Nach CO_2 Absorption	137,3	0,7477	19,9	95,70
Umgefülltes Gas	267,1	0,3684	21,0	91,47
Nach Explosion + Knallgas	269,2	0,3637	19,2	91,47
Nach Zulassung von H	338,6	0,4225	18,9	122,0
Nach der Explosion	278,6	0,3510	20,3	82,39

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	7,45
O	13,39
N	79,16
	100,00

Versuch 3.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfangsvolumen	159,9	0,7227	25,0	105,6
Nach CO_2 Absorption	144,4	0,7339	21,9	98,11
Nach O Absorption	136,6	0,7374	21,3	93,44
Umgefülltes Gas	236,0	0,3178	21,9	69,44
Nach Zulassung von Luft	299,0	0,3796	21,9	105,1
Nach Explosion + Knallgas	299,0	0,38058	22,0	105,3

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	7,092
O	4,424
N	88,484
	100,000

Versuch 4*).

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfangsvolumen	173,5	0,2517	22,3	40,36
Nach H Zulassung	307,5	0,3889	21,5	110,9
Nach Explosion	273,5	0,3532	23,2	89,04
Nach O Zulassung	477,1	0,5540	23,7	243,2
Nach Explosion	377,7	0,4564	23,35	158,8

Zugesetzt: 70,6 H.
Gefunden: 70,8 H.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

O	18,05
N	81,95
	100,00

Versuch 5.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	156,5	0,7326	22,0	106,1
Nach O Absorption	130,4	0,73025	22,3	88,02
Nach Ueberfüllung	233,8	0,3155	22,7	68,11
Nach Luft-Zulassung	287,5	0,3678	22,7	97,66
Nach Explosion + Knallgas	287,6	0,3671	22,1	97,68

Zusammensetzung in 100 Theilen:

O	17,40
N	82,60
	100,00

Eine Volumvermehrung habe ich bei keinem dieser Versuche bemerken können, eher eine Volumverminderung, wenigstens ganz gewiss bei Nr. 3. Auch beträgt der Sauerstoff + Kohlensäure hier niemals 20,9, woraus die Volumenverminderung sich erklärt, wenn man nicht annimmt, es habe sich so viel Stickstoff entwickelt, dass dieser Verlust gedeckt werden könnte. Ammoniakgas war nirgends vorhanden, ich prüfte stets mit einem Streifen Papier, der mit Hg_2O, NO_5 befeuchtet wurde, wo sich dann schon bei der geringsten Spur Ammoniak eine Schwärzung zeigt.

*) Bei diesem wie bei dem folgenden Versuche ist durch ein Versehen die CO_2 nicht bestimmt, indem die Kolben unter Wasser geöffnet wurden, welches Kali enthielt. Es war aber nicht viel Kohlensäure darin, und jedenfalls zeigen sie doch auch so, dass kein Wasserstoff in dem Gas gewesen, worauf es hauptsächlich ankommt.

Natürlich nahm ich diese Operation erst nach der Entfernung der CO_2 vor, da ja dann das etwaige Ammoniak erst frei sein konnte. Diese Scheinversuche zeigen nun, dass ganz wider Erwarten bei der Fäulniss der Kressesamen wenigstens durchaus kein Wasserstoff entwickelt wird und wahrscheinlich auch kein Stickstoff.

Das würde dann aber der Beweis sein, dass die stickstoffhaltigen, näheren Bestandtheile sich, wenn auch zersetzt, jedenfalls nicht so weit zersetzt haben können, wie beim Keimprocess selbst. Die CO_2 wird demnach wohl den stickstofffreien Bestandtheilen ihren Ursprung verdanken, hier vielleicht dem ätherischen Oele. Auch ist es verhältnissmässig doch nur wenig Kohlensäure, denn dass das Gas über luftfreiem Wasser aufgefangen ist, kommt wegen der Kürze der Zeit nicht in Betracht, in der halben Minute kann es zwar Gase aufnehmen, aber einmal sehr wenig und dann doch wohl nicht ausschliesslich Kohlensäure — obgleich es für diese eine grössere Capacität besitzt — sondern auch O und N, so dass sich der kleine Fehler schon dadurch wieder ausgleicht. Man bedenke dabei, dass der Rauminhalt des Kolbens circa 150 C.C. beträgt, also kann 1 C.C. eines Bestandtheiles ganz gut absorbirt werden, ehe es in der Analyse zu bemerken ist. Ganz besonders wichtig ist der Versuch Nr. 7, er zeigt, dass der Wasserstoff erst nach längerer Einwirkung der Agentien (Sauerstoff und Wasser) aus den Proteïnstoffen entwickelt wird, lange nach der Ausgabe von Stickstoff, denn ich bemerkte hier durchaus keine Volumenverminderung, wie es sonst hätte geschehen müssen, weil $C + CO_2$ nur 20,38 p.C. ausmachen. Die Entwickelung von Stickstoff werde ich später noch zu beweisen haben. Hier nur so viel, dass die später sich entwickelnde Kohlensäure, die grösstentheils die Volumenvermehrung bedingt, indem sie ja oft, wie die Versuche zeigen, bis 38 p.C. steigt, wahrscheinlicherweise ein Zersetzungsproduct der Kohlehydrate ist. Dafür sprechen ausserdem 2 Gründe. Einmal ist die Umwandlung derselben nothwendig, um das Material zur Bildung neuer Zellen zu geben, zweitens ist es viel zu viel im Verhältniss zum entwickelten H und N, um von der

IV. 20 Bohnen, 10 gekeimt.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfangsvolumen	162,1	0,7256	24,7	107,8
Nach CO_2 Absorption	114,8	0,70555	23,0	74,76
Nach O Absorption	114,7	0,70275	24,6	73,94
Umgefülltes Gas	192,7	0,2632	24,05	46,62
Nach Luft-Zulassung	296,6	0,3655	24,25	101,9
Nach Explosion	230,8	0,3008	24,1	63,78

CO_2 fehlt.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	30,705
O	0,705
H	37,566
N	31,034
	100,000

Versuch mit *Vicia faba*, 20 Bohnen 12 Tage gekeimt, zeigten ¼ Z. Keim, indessen noch nicht die Kotyledonen, auch waren 11 nicht gekeimt.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfangsvolumen	167,0	0,7282	24,35	111,6
Nach CO_2 Absorption	49,4	0,6321	24,7	28,64
Nach Ueberfüllung	149,7	0,2209	23,5	30,45
Nach Explosion + Knallgas	149,7	0,2183	23,6	30,09(?)
Nach O Zulassung	189,5	0,2616	23,75	45,61
Nach Explosion	160,2	0,2327	24,1	34,26
Nach CO_2 Absorption	152,4	0,2464	24,4	34,46
Nach II. Absorption				34,27

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	74,33
O	0,10
H	6,58
N	18,99
	100,00

Man sieht auch hier, wie hartnäckig die letzten Antheile Sauerstoff sind. Wunderbar sind ausserdem die Schwankungen im Wasserstoffgehalt. Vielleicht sind sie nur relativ, d. h. durch die grössere oder geringe Volumvermehrung bedingt, so dass die absolute Menge H stets dieselbe bliebe, da die Versuche alle in demselben Stadium der Keimung unterbrochen wurden.

Diese Verschiedenheit den Unterschieden in dem Gewicht und der Zahl je zu einem Versuche verwendeten

und wirklich gekeimten Samen zur Last zu legen, scheint mir dagegen unstatthaft, da diese letzteren nie so gross sein können, dass sie sich wie 0,97 : 37,5 verhalten. Die grössere oder geringere Volumenvermehrung erklärt sich dagegen leicht, wenn man auf die Zahl der Körner Rücksicht nimmt, die nicht gekeimt sind. Alkohol habe ich in den Flüssigkeiten nicht nachweisen können, daher kann von einer Gährung nicht gut die Rede sein. Die Flüssigkeit von *Vicia* reagirte schwach sauer.

Die nächste Frage, welche zu beantworten ist, wenn man die Entwickelung von Wasserstoff in der ersten Periode der Keimung bei diesen Samen als festgestellt betrachtet, ist die nach dem Ursprunge desselben. Man kann zwar von vorn herein vermuthen, dass er ein Zersetzungsproduct der stickstoffhaltigen Bestandtheile sei, weil, wenn sich die Kohlehydrate in einander umsetzen, also z. B. hier Stärke oder Schleim in Zucker und dann in Cellulose, sie nur die Elemente des Wassers aufzunehmen haben, oder theilweise sogar isomer sind. Es wäre also gar nicht abzusehen, durch welchen Process Wasserstoff entwickelt werden sollte, um so mehr, da Alkohol nicht gebildet zu werden scheint; bei *Vicia* ist es bestimmt, und für Kresse werde ich seine Abwesenheit später nachweisen. Aber immerhin sind Vermuthungen uns keine directen Beweise, nur wenn man die Ausgabe von Stickstoff nachweisen könnte, wäre die Frage über den Ursprung des Wasserstoffs entschieden. Diess ist indessen nicht so leicht. Zwar hat die Luft eine bestimmte Zusammensetzung, und ich habe eben gezeigt, dass selbst in den Fällen, wo die Kohlensäure und der Sauerstoff, welche man nach dem Keimen in der Luft fand, weniger betrug betrug als 20,9 p.C. (beim Versuch Nr. 7), eine Volumzunahme stattfand, aber trotzdem ist das kein bündiger Beweis. Die einfachste Methode dagegen, das ganze Volumen der Luft in den Kolben vor und nach dem Keimen zu bestimmen und daraus die gehörige Stickstoffmenge zu berechnen, lässt sich nicht mit der erforderlichen Ganauigkeit ausführen. Ganz abgesehen nämlich von der unbekannten Diffusion, welche in dem Wasser stattfindet, worin die Samen keimen und

velche um so stärker sein wird, wenn luftfreies Wasser an
gewendet würde, sich auch nicht bestimmen lässt, weil da
elbe durchaus nicht rein bleibt, abgesehen ferner von d
Schwierigkeit, so grosse Quantitäten Luft so genau z
nessen, ist es ganz unmöglich, den Raum zu bestimme
len die Samen selbst einnehmen. Nur wenn es geläng
lie Samen in einem Raume keimen zu lassen, der g
keinen Stickstoff enthält, würde es möglich sein, auch klei
Mengen desselben nachzuweisen. Einen Apparat mit rei
Sauerstoff zu füllen, so dass keine bemerkbare Spuren St
stoff darin blieben, wollte mir nicht gelingen, und in W
erstoff wollen die Samen nicht keimen. Hier verstehe
stets darunter nur das erste Stadium vor dem sichtb
Beginn der Neubildung von Zellen, welches mit der E
wickelung der *radicula* abschliesst. Es blieb mir also
vorliegenden Zweck nur die Kohlensäure. Es handelte
zunächst darum, die schädlichen Räume möglichst zu
ernen. Alle Versuche mit grossen Kolben und Flas
lie ganz unter Wasser gesetzt wurden, um die Diff
zu vermeiden, in welche die Säure durch ein langes
mit Quetschhahn hineingegossen wurde, scheiterten,
lie letzten Antheile Luft aus solchem Kolben zu vertr
war unmöglich. Der einzige Apparat, der den Anford
gen entsprach, ist eigentlich nur eine Modification d
kannten Bunsen'schen Kohlensäureentwickelungsappa
Der Cylinder, in welchem die Säure sich befindet,
sehr lang genommen, so dass der Aufsatz ganz unter
Niveau der Flüssigkeit sich befand. Der Aufsatz
wurde möglichst kurz gewählt, um den schädlichen
so klein als möglich zu machen. Endlich regulirte i
Entwickelung nicht durch einen Glasstab, sondern da
lass ich die Glasröhre sehr dünn ausgezogen hatt
wurde zwar mit grosser Gewalt das Gas hindurch ge
aber so bald der Druck inwendig durch die Unmögli
alles Gas durch die enge Röhre hinauszutreiben, gr
nug geworden, wurde die Säure selbst zurückgepress
durch erhielt ich dann für die ganze Zeit des V
einen gleichmässigen, ununterbrochenen Gasstrom,
das Gelingen sehr wesentlich ist. Die Entwickelun

grössten Genauigkeit bestimmt werden, sowohl durch Messung als durch die Wage.

Versuch I. Temperatur 21,8° C. Der schädliche Raum wurde mit Wasser erfüllt, welches aus einer in 0,2 C.C. getheilten mit Erdmann'schem Schwimmer versehenen Bürette zugegeben worden. Es war nothwendig 0,1 C.C.

Versuch II. Temperatur 24° C.
Die leere Flasche wog 54,3 Grm.
mit Wasser gefüllt 195,2 „
Gewicht des Wassers 140,9 Grm.

Die übrig gebliebene Luftblase durch Wasser verdrängt und dieses gewogen ergab:

Uhrgläser + Wasser 14,2607 Grm.
Uhrgläser allein 14,0563 „
0,2044 Grm. = 0,24 C.C. bei 0°.

Man sieht, in jedem Falle ist der Fehler verschwindend, um so mehr, als man zu der eigentlichen Analyse von den 140 C.C., die Flasche enthält höchstens 15, gebraucht. In ähnlichen Arzneiflaschen that ich nun etwa 8 Grm. Kressesamen, gab das nöthige Wasser dazu, zog sie dann aus, füllte sie in angegebener Weise mit Kohlensäure, schmolz sie zu und liess sie keimen. Nachdem dann die *radicula* der meisten beinahe ¼ Z. lang geworden, wurden sie unter natronhaltigem, luftfreiem Wasser geöffnet, nach der Absorption die Luftblase in ein entsprechend kleines Röhrchen gelassen und aus diesem ins Eudiometer übergefüllt. So angestellte Analysen gaben folgende Resultate:

Versuch 1.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	45,2	0,1203	18,7	9,317
Nach Zulassung von Luft	262,5	0,3358	18,7	82,47
Nach Explosion	246,1	0,3201	18,6	73,74
Nach CO_2 Absorption	239,9	0,3304	20,4	73,74
Nach H Zulassung, getrocknet durch Kalikugel	395,03	0,4931	21,2	180,7
Nach der Explosion, ebenfalls getrocknet	349,96	0,4489	20,9	146,0

O zugesetzt: 15,11
gefunden: 14,6,

› ist kein O im Gase vorhanden, daher Zusammenzung in 100 Theilen:

H	62,45
N	37,55
	100,00

Versuch 2.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
;ewandtes Volumen	46,9	0,1234	26,8	5,271
:h H Zulassung	111,5	0,1863	26,9	18,91
:h Explosion + Knallgas	111,5	0,1865	27,0	18,92
:h O Zulassung	203,4	0,2777	26,3	51,52
:h Explosion	135,2	0,2096	26,3	25,85

ₗ fehlt. 13,639 H zugesetzt, 17,113 verbraucht, giebt ammensetzung in 100 Theilen:

H	65,98
N	34,02
	100,00

Versuch 3.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
gewandtes Volumen	32,9	0,1154	21,6	3,475
:h Explosion + Knallgas	32,9	0,1153	21,6	3,474
:h Luft-Zulassung	137,6	0,2064	22,6	26,23
:h Explosion + Knallgas	126,0	0,1975	21,25	23,09

hlensäure fehlt.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

H	60,26
N	39,74
	100,00

Darnach scheint es, als ob bei der Keimung wirklich :kstoff entwickelt würde, in diesem Falle ist auch der sserstoff unbedingt ein Zersetzungsproduct der stickstofftigen näheren Bestandtheile des Samens und demnach se Zersetzung die erste Regung des zur Lebensthätigkeit ı vorbereitenden Samens. Aber auch hier schien es mir :htig, die Gegenversuche zu machen, d. h. zerquetschten essesamen ebenso in Kohlensäure sich selbst zu überıen und dann zu sehen, ob sich andere Gase entwickelt ten. Bei den diessfälligen Versuchen bemerkte ich zu-

nächst im Gegensatz zu den vorigen, eine grosse Volumvermehrung und trotzdem eine weit geringere Menge der von Kalilauge nicht absorbirten Gase. Das beweist mir die Entwickelung von Kohlensäure. Einmal war das nicht absorbirte Gas eine unbestimmbare Luftblase, und zwar reiner Stickstoff. Das andere Mal etwas mehr. Hier die Analyse:

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	42,9	0,1205	23,7	4,758
Nach O Zulassung	181,4	0,2569	25,6	42,61
Nach Explosion + Knallgas	181,4	0,2552	25,7	42,31(?)
Nach H Zulassung	404,2	0,4785	25,2	177,1
Nach Explosion	232,0	0,2978	25,6	63,19

Zugesetzt: 37,96 O.
Gefunden: 37,97 O.

Das Vorhandensein des Wasserstoffs ist ungewiss, nimmt man ihn an, dann findet sich beinahe 4 p.C., aber bei so geringen Mengen von Gas kann man nicht dafür einstehen. Jedenfalls ist aber Stickstoff entwickelt, wenn auch nicht so viel wie bei der Keimung, und somit nicht bewiessen, dass nur beim Keimen Stickstoff entwickelt wird. Da aber, wie später gezeigt wird, die Samen gesund geblieben waren, darf man wohl annehmen, dass auch der beim Keimen entwickelte Stickstoff nicht die Folge einer Zersetzung gewesen sei, und demnach doch die Ausgabe von N zur Keimung nothwendig sei. Diese Versuche nun könnten vielleicht an Beweiskraft gewinnen, und der Einwurf, dass hier die Samen sich in ganz abnormen Verhältnissen befunden hätten, beseitigt werden, wenn es gelang, der CO_2 Sauerstoff beizumischen. Direct reinen Sauerstoff zuzuführen, wollte durchaus nicht gehen, es blieb also nur übrig Chlorwasser zu nehmen, weil dieses nach vielfältigen Beobachtungen schon von Humboldt, das Keimen ausserordentlich befördert. Wahrscheinlich beruht die ganze Wirkung auf einem Freiwerden von Sauerstoff, denn das Cl zersetzt ja das Wasser. Dabei durfte aber die Glasröhre, aus welcher die Kohlensäure ausströmte, nicht in das Wasser reichen, weil dadurch alles Chlor ausgetrieben wor-

ı wäre. So ging zwar auch schon einiges vermöge der fusion verloren, aber es blieb doch genug, um das Kein möglicherweise zu beschleunigen. Auch diese Ver:he hatten leider nicht ganz den gewünschten Erfolg, s Chlor behinderte eher die Keimung als sie es beschleu;te. Es war ganz unmöglich, auf diese Weise die Samen r Entwickelung der Kotyledonen zu vermögen, sie entckelten nur die *radicula*. Dass die Entwickelung so weit sund sein musste, ging daraus hervor, dass, wenn man : Samen, sowie die Versuche zu Ende waren, gleich abısch, um sie vom Natron zu befreien, und sie einsäete, meist alle aufgingen, was ich nicht bei den in reiner hlensäure gekeimten ingleichem Maasse beobachtete. Es nn an dieser Stelle auch die Bemerkung Platz greifen, ss die Samen, welche der ersten Versuchsreihe gedient tten, also in Luft und Wasser gekeimt waren, durchaus sund geblieben sein mussten, denn wenn man sie nach ıterbrechung des Versuchs nur einfach auf einem Teller t Wasser begoss, entwickelten sie sehr schnell die Kotylonen und zeigten schon in einigen Tagen bei gehöriger uchtigkeit die ersten grünen Laubblätter. Es folgen jetzt Resultate der Analyse von den Gasen, welche die Saen in Chlorwasser und Kohlensäure entwickelt hatten.

Versuch 1.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
ıgewandtes Volumen	41,9	0,1152	22,65	4,669
ıch Explosion + Knallgas	42,0	0,1152	22,6	4,669
ıch O Zulassung	119,7	0,1902	23,1	20,88
ıch Explosion + Knallgas	115,7	0,1844	22,9	19,68
ıch CO_2 Absorption	106,8	0,1999	23,9	19,66

Zusammensetzung in 100 Theilen:

H	17,13
N	82,87
	100,00

Versuch 2.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfangsvolumen	67,6	0,1420	25,0	9,751
Nach Explosion + Knallgas	66,7	0,1399	25,8	8,527
Nach O Zulassung	112,8	0,1855	26,0	19,10
Nach Explosion	115,7	0,1805	25,2	19,12
Nach CO_2 Absorption	102,5	0,2043	25,2	19,16

Zusammensetzung in 100 Theilen:

O	4,184
H	8,368
N	87,448
	100,000

Versuch 3. Aus mehreren gleichen Portionen zusammen.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	219,1	0,29702	20,4	60,54
Nach Explosion + Knallgas	216,9	0,2919	21,05	58,79
Nach H Zulassung	299,9	0,3769	21,9	104,7
Nach der Explosion	250,8	0,3264	22,35	75,67

CO_2 fehlt.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

O	17,578
H	1,926
N	80,496
	100,000

Hierzu die Gegenversuche mit gequetschten Samen, die also nicht keimen konnten, geben ebenso wie die vorigen, ein Mal eine unbestimmbare Gasblase, im anderen Falle reinen Stickstoff, wie die Analyse zeigt:

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	45,1	0,11516	24,0	4,774
Nach O Zulassung	105,0	0,1722	25,0	16,57
Nach Explosion + Knallgas	103,5	0,1741	23,4	19,59
Nach H Zulassung	250,5	0,3231	22,9	74,66
Nach Explosion	173,9	0,2455	23,6	39,29

Zugesetzt: 11,796 O.
Gebraucht: 11,790 O.

Aus diesen Scheinversuchen ersieht man nun deutlich die Abwesenheit des Wasserstoffs, und da auch hier wieder bei den keimenden Samen eine ziemliche Menge Wasserstoff entwickelt ist, so muss man annehmen, dass die Zerfällung der stickstoffhaltigen Bestandtheile bei der Fäulniss nach einer ganz anderen Richtung stattfinde, indem die Elemente derselben sich jedenfalls hier so gruppiren, dass kein Wasserstoff frei wird. Demgemäss scheint mir durch alle vorstehenden Versuche Folgendes festgestellt:

1) Das erste Stadium des Keimprocesses wird eingeleitet oder möglich gemacht durch eine Zersetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile. Unter erstem Stadium verstehe ich hier jene Periode, in der von einer Neubildung der Zellen noch nichts zu bemerken ist, sondern nur der bereits im Samen liegende fertige Keim die Hüllen sprengt und sich mit dem Würzelchen gerade nach unten richtet. Die erwähnte Zersetzung wird veranlasst durch eine Aufnahme von Wasser und Sauerstoff nach rein endosmotischen Gesetzen. Dass diese Agentien bei der gehörigen Temperatur die Zersetzung von Proteïnkörpern einzuleiten vermögen, ist hinreichend bekannt und liegt darin weiter gar nichts Wunderbares. Dabei wird Stickstoff*) und Kohlensäure, viel später erst Wasserstoff entwickelt.

2) Was die Zersetzung der Kohlehydrate anbelangt, so ist nicht recht klar, welchen Antheil die sich zersetzenden Albuminate daran nehmen, ob direct oder indirect. Früher wurde behauptet, es bilde sich Diastase und diese bewirke die Verwandlung. Dann machte man geltend, dass diese Einwirkung erst bei 65° stattfinde, also hier unmöglich sei. Das ist aber ein Irrthum, nach neuesten Untersuchungen wirkt die Diastase schon bei 35—40° auf die Stärke. Es wäre demnach sicher, dass sie die Ursache ist, wenn beim Malzen der Gerste auch Wasserstoff und Stickstoff entwickelt würde. Dieses nachzuweisen war mir aber nicht möglich, da Gerste in verschlossenen Kolben durchaus nicht keimen will. Aus einem anderen Grunde scheint

*) Humphry Davy ist der Einzige, der es *früher* direct bestreitet: p. 211 a. a. O.

es aber nicht wahrscheinlich, dass die Diastase, wenn sie etwa sich in allen Samen bildet, das Amylum umwandelt, weil viele Samen kein oder nur sehr wenig Stärkemehl enthalten. Im Laboratorio kann man nun zwar durch Säure und hohe Temperatur Stärke in Zucker überführen, diese Bedingungen sind aber beim Keimen nicht gegeben. Man muss desshalb annehmen, dass die Natur noch andere Mittel besitzt, um diese Umwandlung ins Werk zu setzen, was gar nicht so wunderbar sein würde, da sich ja die hier in Frage kommenden Stoffe höchstens durch einige Aequivalente Wasser in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, wenn sie nicht vollständig isomer sind. Also können sie durch Aufnahme oder Ausgabe von dem Gewichte nach sehr wenig Wasser in einander übergehen. Welcher Art diese von der Natur benutzten Mittel sind, bleibt so lange offene Frage, bis die näheren Bestandtheile und die rationelle Zusammensetzung dieser Kohlehydrate gefunden sein werden. Die Kohlehydrate werden dann auch verändert, indem sie CO_2 ausgeben, ob sie indessen in Schleim verwandelt werden, ist zweifelhaft, da dieser, wie schon erst bemerkt, stickstoffhaltig ist.

3) Bei der Zersetzung oder Fäulniss der Samen wird auch CO_2 und N entwickelt, aber sehr viel weniger, so dass meistens eine Volumenverminderung eintritt, *nie aber tritt dabei Wasserstoff auf.*

Nur so viel lässt sich mit ziemlicher Bestimmtheit behaupten, dass Kohlensäure dabei entwickelt wird, welche wahrscheinlich das Verbrennungsproduct eines Theils des Kohlehydrats ist: denn nur so lässt sich die stets beim Keimen beobachtete bedeutende Wärme (oft 5° mehr, als die Temperatur der Umgebung) ungezwungen erklären. Die Kohlensäure ganz auf Rechnung der Proteïnkörper zu stellen ist unstatthaft, wie schon oben bemerkt, weil sie in gar keinem Verhältniss zum entwickelten Wasserstoff und Stickstoff steht, sie überwiegt so enorm, dass vielleicht die Gesammtmenge des Kohlenstoffs derselben zu ihrer Bildung nöthig sein würde. Einer Gährung im engeren Sinne verdankt sie ebensowenig ihren Ursprung, denn Alkohol lässt sich nirgends nachweisen, worauf ich später zurückkommen

werde. Wäre dieses der Fall, so würde man auch nicht unbedingt den Wasserstoff als Zersetzungsproduct der stickstoffhaltigen Körper ansprechen dürfen, weil bei der Gährung des Traubenzuckers stets ein wenig Wasserstoff entwickelt wird.

Ob das oben Gesagte eine allgemeine Geltung hat im Pflanzenreiche, kann nur die Erfahrung lehren. Bei der grossen Verschiedenheit der einzelnen Familien, in chemischer Beziehung, bei dem mannichfachen Bau namentlich der Samen möchte es durchaus zweifelhaft sein. Ich wollte es auch nur für die Pflanzen festgestellt haben, mit denen ich experimentirte.

Nachdem ich so die Verhältnisse des ersten Stadiums der Keimung untersucht, schien es mir geboten, auch die andere Periode in dieser Weise zu beobachten. Ich würde dieses zweite Stadium von der ersten sichtbaren Zellbildung an datiren, bis zur Entwickelung der ersten Laubblätter, wo alsdann, wenn auch zuerst sehr geringe, die Thätigkeit der grünen Theile beginnt die Kohlensäure der Luft zu zersetzen und Sauerstoff dafür auszuathmen. Damit schliesst dann der Keimprocess, allerdings allmählich, indem noch einige Zeit Kohlensäure entwickelt wird, also der Oxydationsprocess nebenbei fortschreitet*). Es ist aber sehr schwer, Samen in einem verschlossenen Raume so weit zu bringen; die entwickelte Kohlensäure wirkt direct schädlich auf die Pflanze ein und der Druck wird in Folge der Volumvergrösserung zu stark. Auch scheint es dann an Sauerstoff zu fehlen. Nimmt man sehr wenig Samen, so dass sich also die Kohlensäure im Raum besser vertheilen kann, so bringt man es auch nicht viel weiter, ganz abgesehen davon, dass dann die ganze Untersuchung unsicher wird, weil kleine Mengen anderer Gase nicht mehr mit Genauigkeit nachzuweisen sind, und auch die Quote derjenigen Körner, welche entweder gar nicht keimen, oder in ihrer Entwickelung sehr bald zurückbleiben, gegen die ganze Menge zu bedeutend wird, um einen correcten Schluss zu erlauben. Ich versuchte es in dieser

---

*) Boussingault a. a. O. p. 32.

Beziehung zunächst mit *Iberis amara*, auch einer Crucifere. 2 Grm. Samen etwa wurden bei 30° 2 Wochen lang in einer Arzneiflasche auf bekannte Art aufbewahrt, bis sich die Wurzeln 1 Z. lang entwickelt hatten und die Kotyledonen auch nicht blos sichtbar, sondern ganz ausgebreitet waren. Weiter die Samen bis zur Laubblattbildung kommen zu lassen, war gar nicht möglich, trotzdem mehrere Versuche 5 Wochen lang standen, im Gegentheile schrumpften dann die Kotyledonen wieder zusammen. Die Zusammensetzung der Gase war folgende:

Versuch 1.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Anfangsvolumen	85,367	0,6763	4,0	56,912
Nach CO_2 Absorption	62,50	0,6604	4,0	40,827
Nach O Absorption	61,60	0,6650	3,5	40,445
Nach der Ueberfüllung	149,0	0,2483	4,2	36,448
Nach Luft-Zulassung	200,39	0,29968	4,5	59,082
Nach Explosion + Knallgas	198,68	0,29725	4,8	58,04
CO_2 fehlt.				
Nach H Zulassung	246,16	0,3434	3,6	81,40
Nach Explosion	271,48	0,3175	2,5	68,42

Zugesetzt: 4,70 O.
Gefunden: 4,68 O.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	28,25
O	0,66
H	1,35
N	69,74
	100,00

Versuch 2.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volum	145,92	0,7282	5,8	103,724
Nach CO_2 Absorption	106,95	0,6995	5,4	73,19
Nach O Absorption	105,15	0,7011	6,1	72,04
Umgefülltes Gas	211,49	0,3129	6,9	64,558
Nach Luft-Zulassung	243,54	0,3444	7,3	81,70
Nach Explosion + Knallgas	238,5	0,3397	7,1	78,985
Nach CO_2 Absorption	235,5	0,3353	8,5	78,954

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	29,436
O	1,112
H	1,891
N	67,561
	100,000

Versuch 3.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	100,15	0,6986	6,9	68,245
Nach CO_2 Absorption	74,53	0,6811	5,4	49,776
Nach O Absorption				49,776
Umgefülltes Gas	161,86	0,2655	5,3	42,066
Nach Luft-Zulassung	180,4	0,28304	5,5	50,168
Nach Explosion + Knallgas	176,43	0,2860	5,7	49,43
Ungenaue Ablesung nach CO_2 Absorption	176,63	0,2816	4,6	49,30
Nach II. Absorption				49,42

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	27,06
H	0,86
N	72,08
	100,00

Hierzu gleich die Scheinversuche, um zu zeigen, dass auch hier kein Wasserstoff von sich zersetzenden Samen entwickelt wurde. Dieselben wurden nicht zerquetscht, denn sie waren so alt, dass sie ihre Keimkraft bereits verloren hatten. Diese Samen wurden auch 3 Wochen lang in den Arzneiflaschen gelassen, wobei das Volumen sich nicht sehr vergrösserte, wenigstens stiegen beim Oeffnen derselben unter luftfreiem Wasser nur einige Blasen in die Höhe, was bei den gekeimten Samen ziemlich lebhaft geschah, wenn es auch lange nicht so viel waren, als bei der Kresse oder den Bohnen.

Versuch 1.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	168,5	0,7344	21,9	114,6
Nach CO_2 Absorption	108,2	0,6985	24,0	69,47
Umgefülltes Gas	218,8	0,3033	24,1	60,98

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Nach Explosion + Knallgas	224,0	0,2981	25,8	60,99
Nach H Zulassung	301,6	0,3754	26,0	103,4
Nach Explosion + Knallgas	303,6	0,37096	26,0	102,6

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	39,380
O	0,265
N	60,355
	100,000

Versuch 2.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volum	167,7	0,71556	26,0	109,6
Nach CO_2 Absorption	117,3	0,6929	24,2	74,67
Nach der Ueberfüllung	235,8	0,3099	25,4	66,86
Nach Explosion + Knallgas	235,7	0,3090	25,8	66,86
Nach H Zulassung	343,6	0,4185	25,2	131,7
Nach Explosion + Knallgas	341,9	0,4156	25,3	130,0

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	30,95
O	0,61
N	68,44
	100,00

Etwas Neues zeigen diese Versuche also nicht, sie zeigen nur, dass *Iberis amara* sich ebenso verhält als *Lepidium sativum*, und dass also vielleicht Cruciferen Wasserstoff und Stickstoff beim Keimen entwickeln. Es geht auch daraus hervor, dass bis in die Mitte der 2. Periode kein fremdes Gas, etwa Kohlenwasserstoff, entwickelt worden ist. Dass bei der Zersetzung der eingeschlossenen Samen kein Wasserstoff und ebensowenig Kohlenwasserstoff ausgegeben wird, bestätigt sich auch hier, wie es sich bei *Linum usitatissimum* zeigt. Der Leinsamen war 4 Wochen im Glase abgeschlossen gewesen, und doch zeigte sich keine Spur von Wasserstoff, aber auch kein Sauerstoff.

Hier der Versuch:

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
ıngewandtes Volumen	174,0	0,7269	25,1	115,8
ach CO_2 Absorption	109,2	0,6921	25,2	69,20
ach O Absorption	109,2	0,6928	25,6	69,15
mgefülltes Gas	259,4	0,3361	25,4	63,36
ach O Zulassung	312,5	0,3891	25,4	111,3
ach Explosion + Knallgas	312,4	0,3898	24,7	111,6

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	40,242
N	59,758
	100,000

Hier hatte eine nur geringe Volumenvergrösserung attgefunden, wesshalb man hier wie dort annehmen muss, ıss der Samen nicht blos einen Theil seines Kohlenstoffs nfach verbrennt, dann würde die Kohlensäure dem Vomen nach nie mehr als 20,9 p.C. betragen können, sonrn eine Spaltung seiner Bestandtheile eingetreten sei, rmöge deren CO_2 frei wurde. Diess ist ein bemerkenserther Unterschied an den Versuchen mit *Lepidium*, bei m stets eine Volumverminderung stattfand, auch der ıuerstoff und die Kohlensäure zusammen nie 20,9 p.C. ısmachten.

Das Hinderniss für die weitere Entwickelung war hier ie schon bei allen früheren Versuchen, offenbar die Kohnsäure und der Mangel an Sauerstoff. Ich versuchte dem 'ebelstande so abzuhelfen, dass ich die Samen, diess Mal ieder Kresse, in Chlorwasser löste und sie dann keimen ess. Aber dann wurde, wie schon erst bemerkt, der Druck ı gross, und ist die CO_2 noch immer in zu grossem Verältniss zum Sauerstoff vorhanden, um nicht schädlich zu irken. Interessant ist es aber doch, die Resultate zu hen, weil sich einmal viel Wasserstoff entwickelt hatte ıd dann auch der Sauerstoff vorherrschte. Es wurden ieder zu jedem Versuche etwa 6 Grm. Samen verendet.

Versuch 1. 14 Tage schwache Keime, nur *radicula* zu sehen.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	176,3	0,7316	23,65	118,7
Nach CO_2 Absorption	162,5	0,7385	24,05	110,4
Nach O Absorption	141,4	0,7124	24,0	92,58
Umgefülltes Gas	210,8	0,27807	24,3	53,81
Nach O Zulassung	276,5	0,3423	25,3	86,62
Nach Explosion + Knallgas	274,3	0,3336	23,9	84,16
Nach CO_2 Absorption				84,14

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	6,999	21,012
O	15,013	
H	2,377	
N	75,611	
	100,000	

Versuch 2. 3 Wochen, die Kotyledonen sind zu sehen.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	170,9	0,7287	23,2	114,8
Nach CO_2 Absorption	162,4	0,7467	22,9	111,9
Nach der Ueberfüllung	213,65	0,2918	23,7	57,37
Nach Explosion	201,6	0,2841	22,7	52,88
Nach Zulassung von H	305,7	0,3882	21,9	109,8
Nach der Explosion	255,4	0,3356	23,05	79,03
Nach Absorption der CO_2	245,7	0,3502	24,0	79,09

Zusammensetzung in 100 Theilen:

Stickstoff	72,418	
Wasserstoff	5,086	
Sauerstoff	19,970	22,496
Kohlensäure	2,526	
	100,000	

Versuch 3. 4 Wochen, Volumenvermehrung sehr stark, aber Keime nicht länger wie bei Nr. 2.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Volumen	173,2	0,7277	23,3	116,1
Nach CO_2 Absorption	136,0	0,71585	23,8	89,54
Nach O Absorption	128,4	0,6795	24,3	80,13

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
ach Ueberfüllung	199,1	0,2663	24,7	61,22
ach O Zulassung	254,0	0,3191	25,4	74,03
ach Explosion + Knallgas	252,5	0,3181	25,3	73,50

O_2 fehlt.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	23,88	31,98
O	8,10	
H	0,41	
N	67,61	
	100,00	

Hierzu die Scheinversuche. Es war hier keine Volumermehrung zu bemerken: eher eine Verminderung deslben.

Versuch 1. Dauer 20 Tage.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
ngewandtes Volumen	134,8	0,7086	21,9	88,43
ach CO_2 Absorption	129,9	0,7245	21,15	87,38
ach O Absorption	114,5	0,7114	23,2	75,08
mgefülltes Gas	241,0	0,3233	22,03	72,14
ach O Zulassung	363,8	0,44490	22,0	149,6
ach Explosion + Knallgas	362,9	0,4452	21,2	149,9

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	1,197	15,107
O	13,910	
N	84,893	
	100,000	

Versuch 2. Dauer 19 Tage.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
ngewandtes Volumen	127,9	0,6906	21,15	82,00
ach CO_2 Absorption	123,5	0,7068	23,2	80,44
ach O Absorption	101,5	0,6880	21,1	64,82
ach der Ueberfüllung	171,3	0,2559	21,65	40,61
ach Luft-Zulassung	254,9	0,33833	22,3	79,71
ach Explosion + Knallgas	254,9	0,3382	22,4	76,60?

Zusammensetzung in 100 Theilen:

CO_2	1,900	20,949
O	19,049	
N	79,051	
	100,000	

Es scheint demnach auch hier, als ob im 2. Stadium dieselben Erscheinungen stattfinden, d. h. erneuerte Ausgabe von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure, wobei jedoch letztere so vorwiegen, dass der Procentgehalt des Wasserstoffs abgenommen zu haben scheint. Aus diesen Versuchen jedoch irgend einen Schluss zu ziehen, wäre sehr voreilig, weil sie nicht bis zur Laubblattbildung fortgeführt sind. Erst mit den grünen Theilen, wie schon erst bemerkt, beginnt die Aufnahme der CO_2 und Abscheidung des Sauerstoffs, mithin gerade der umgekehrte Process. Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir nicht, einen Apparat zu construiren, in welchem die beregten Hindernisse der weiteren Entwickelung nicht vorhanden waren. Es muss daher einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, eine genügende Erklärung der den ferneren normalen Verlauf der Keimung bedingenden chemischen Processe zu geben. Nun noch zum Schluss ein Paar Worte über die Behauptung, es werde kein Alkohol, sowohl beim Keimen als beim Zersetzen, wenigstens der Kresse und der *Vicia* entwickelt. Die Versuche wurden nach folgender Methode ausgeführt. 8 Loth Samen in der Luft zum Keimen gebracht, wurden, nachdem die Würzelchen etwa ½ Z. lang geworden waren, mit der sie umgebenden Flüssigkeit in eine Retorte gegeben, in welcher sich schon etwas Wasser befand. Die Vorlage wurde gut abgekühlt und nun destillirt. Wäre auch nur eine Spur Alkohol dagewesen, so hätte er doch mit den Wasserdämpfen übergehen müssen, da sein Siedepunkt so viel niedriger ist. Dieses Wasser in der Vorlage wurde nun speciell auf Alkohol untersucht, indem etwas reine krystallisirte Chromsäure darin aufgelöst und dann gekocht wurde. War Alkohol darin, so würde er sich auf Kosten derselben oxydirt haben und die Lösung in Folge dessen von Chromoxyd grün oder wenigstens missfarbig geworden sein. Aber trotz langen Kochens war nicht die leiseste Veränderung der röthlichen Lösung zu bemerken. Um nun die Empfindlichkeit der Methode zu prüfen, nahm ich auf dieselbe Menge Flüssigkeit (die Hälfte eines Reagensglases mittlerer Grösse)

6 Tropfen Alkohol von 95°, setzte die gleiche Menge Chromsäure hinzu und erhitzte.

Schon nach einigen Minuten trat eine leise Verfärbung ein mit einem penetranten Geruch nach Essigäther verbunden. Auch diesen Geruch konnte ich bei meinen Versuchen nie beobachten. Daraus möchte ich denn wohl auf die Abwesenheit des Alkohols schliessen, obgleich natürlich der umgekehrte Schluss, d. h. aus einer Farbenänderung der Flüssigkeit auf das Vorhandensein des Alkohols, durchaus nicht statthaft gewesen wäre, denn die Eigenschaft Chromsäure zu reduciren, theilt er mit vielen anderen organischen Substanzen. Für so kleine Mengen ist diess vielleicht das beste Reagens auf so geringe Mengen Alkohol. Zu bemerken ist noch, dass ich mehrere Versuche in eben dieser Weise angestellt habe, um des Bittermandelöls habhaft zu werden. Es gelang mir nie. Zwar roch das Destillat stets so stark nach demselben, dass man schon in einiger Entfernung den Geruch wahrnahm, aber so viel schien es doch nicht zu sein, um Krystalle von Nitrobenzoylwasserstoff, $C_{14}H_5(NO_4)O_2$, darstellen zu können. Ich habe es mit allen Vorsichtsmaassregeln auf die bekannte Weise sowohl mit rauchender Salpetersäure als mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, ohne jemals auch nur den gelblichen Niederschlag, geschweige denn die Krystalle zu erhalten. Und doch kann ich eben wegen des Geruchs, der Tage lang bemerkbar war, unbedingt dafür einstehen, dass keine Täuschung stattgefunden hat. Die einzige Verwechselung, an die man hier des ähnlichen Geruchs wegen denken könnte, wäre das Nitrobenzol ($C_{12}H_5(NO_4)$), man erwäge aber dessen Unlöslichkeit im Wasser und seinen hohen Siedepunkt von 213°, um sogleich einzusehen, dass diese Täuschung hier ganz unmöglich ist. Eben diese Versuche habe ich in ganz gleicher Weise auch mit *Vicia faba* angestellt und auch hier dieselben negativen Resultate erhalten.

XVI.

Beiträge zur Geschichte der Phosphorbasen.

Von

A. W. Hofmann.

(Quarterly Journal of the Chemical Society. Vol. XIII, 4.)

(Erster Aufsatz.)

In einer vor einigen Jahren von Herrn Cahours und mir veröffentlichten Arbeit wurden die merkwürdigen Phosphorverbindungen, deren Existenz zuerst durch die Versuche Paul Thénard's erwiesen wurde, einer genaueren Prüfung unterworfen, als sie bis dahin erhalten hatten.

Die Entdeckung einer besseren Art der Darstellung setzte uns in den Stand, eine klarere Ansicht von der Natur dieser Körpergruppe zu erlangen und neues Licht auf ihre Beziehungen zu den Stickstoffbasen zu werfen. Aber bei der überwältigenden Anzahl von Reactionen, die sich darboten, waren wir ausser Stande, das Verhalten der Phosphorbasen zu anderen Körpergruppen einer detaillirten Prüfung zu unterwerfen.

Im Anschlusse an frühere Experimente habe ich mich vor Kurzem sehr mit dem Studium der mehratomigen Ammoniakverbindungen beschäftigt, auf welches Studium ich durch die ausgezeichneten Untersuchungen, die über die mehratomigen Alkohole veröffentlicht worden sind, geleitet wurde. Im Verlauf dieser Experimente hatte ich häufig Gelegenheit auf die Phosphorbasen zurückzukommen, indem namentlich die Anwendung von Triäthylphosphin in vielen Fällen zu Resultaten führte, die man nicht auf irgend eine andere Weise leicht hätte erlangen können. Die Möglichkeit, diesen Körper in einem Zustande vollkommener Reinheit und in grosser Menge durch eine Reihe von zwar nicht ganz einfachen, aber schliesslich bestimmten und sichern Prozessen darzustellen; seine Stellung in dem Systeme organischer Verbindungen, sein bequem gelegener Siede-

punkt, die Energie und die Präcision seiner Reactionen, ınd endlich die Einfachheit, welche diese Reactionen in 'olge der Abwesenheit unersetzten Wasserstoffes im Triäthylhosphin charakterisirt — wodurch die Bildung einer grossen nzahl von Verbindungen untergeordneten theoretischen ıteresses ausgeschlossen ist — alle diese Bedingungen zien stark dahin, uns zu dem Studium eines Körpers einzuden, in dessen chemischen Beziehungen die leitenden agesfragen sich nicht selten mit überraschender Klarheit ›spiegeln.

Es war ursprünglich meine Absicht — unter einer Form, ie sie war — die verschiedenen Thatsachen, die ich beglich der Phosphorbasen gesammelt habe, zusammenzuellen. Aber das Material liegt nach so vielen Richtungen n zerstreut, dass ich es für rathsam halte, diese Beobachngen in einer Reihe kürzerer Aufsätze zu veröffentlichen, elche der Natur des Gegenstandes gemäss mehr oder eniger fragmentisch sein müssen.

Darstellung von Triäthylphosphin. Das ganze Material, elches ich in meinen Experimenten gebrauchte, wurde ıch dem Verfahren dargestellt, das früher von Cahours ıd mir genau beschrieben ist. Die einzige Aenderung, elche für rathsam befunden wurde, bezieht sich auf die ennung des Triäthylphosphins von der Zinkchloridverbinıng, welche hervorgebracht wird durch die Wirkung des eifach Chlorphosphors auf Zinkäthyl. Unser früheres Verhren bestand darin, festes Kalihydrat in die zähe Masse eses Salzes zu werfen und dann das Kali aufzulösen, inm wir allmählich Wasser in die Retorte tropfen liessen; e Hitze, welche in Folge dieser Reaction entsteht, ist hinichend, die Base fast wasserfrei überzuführen. Besser t es indessen, das Doppelsalz auf einmal mit Wasser zu rmischen und es dann in einer mit Wasserstoff angefüll1 Retorte zu zersetzen, indem man starke Kalilauge langn hineinfliessen lässt. Wenn man hierauf die Mischung einem Sandbade in einen fortdauernden, aber langnen Strom von Wasserstoff destillirt, so geht das Triıylphosphin mit den Wasserdämpfen über und schwimmt f der Oberfläche des in der Vorlage condensirten Wassers.

Wenn man diese Methode wählt, ist die Reaction mehr in der Gewalt des Operirenden, und da die Phosphorbase nicht merkbar in Wasser löslich ist, wird die Ausbeute des Productes dadurch nicht vermindert. Wenn man sich genau an die vorgeschriebenen Bedingungen hält, ist es keinenfalls schwierig, beträchtliche Mengen reinen Triäthylphosphins darzustellen; indessen ist der erlangte Betrag immer weniger, als er sein sollte, im Verhältniss zu dem Gewichte der angewandten Materialien. Dieser Verlust entsteht hauptsächlich durch die Bildung secundärer Producte, welche nicht ganz vermieden werden können, selbst wenn das Zinkäthyl sorgfältig bereitet worden ist, und durch theilweise Zersetzung der letzteren Substanz während der Destillation. Denn es ist kaum möglich, sich eine gelungenere Reaction zu denken, als diejenige, welche zwischen dreifach Chlorphosphor und fertig gebildetem Zinkäthyl eintritt. Es wurden natürlich viele Versuche gemacht, die Phosphorbase auf anderen Wegen zu gewinnen. Immer jedoch kehrte ich auf unser ursprüngliches Verfahren zurück. Ganz erfolglos waren die Versuche, Triäthylphosphin ohne vorhergegangene Darstellung von Zinkäthyl zu erlangen, indem man ein Gemisch von 1 Aequivalent dreifach Chlorphosphor und 3 Aequivalent Jodäthyl mit Zink im Ueberschuss in zugeschmolzenen Röhren einer Temperatur von 150° C. aussetzte. Die Körper wirken unter diesen Umständen auf einander ein; aber da nur Spuren von Triäthylphosphin gebildet werden, habe ich es nicht für der Mühe werth gehalten, diese Reaction weiter zu verfolgen. Ein günstigeres Resulat wurde dadurch erlangt, dass ich eine Mischung von Zink und Phosphor mit wasserfreiem Jodäthyl bis zu 150 bis 160° C. erhitzte. Nach mehrstündiger Digestion wurden die Röhren mit weissen Krystallen überkleidet gefunden, und ein beträchtlicher Antheil des Phosphors war in die rothe Modification übergegangen. Kräftiges Entweichen von Gasen fand stets beim Oeffnen der Röhre statt und in mehreren Fällen wurden sie zertrümmert, selbst wenn ihre Spitzen in der Lampenflamme erweicht waren, um die Heftigkeit der Erschütterung zu vermindern. Ausser Zinkäthyl, dessen Gegenwart durch die reichliche Entwicklung

von Aethylwasserstoff angezeigt wird, wenn man den Inhalt der Röhren mit Wasser behandelt, sind die Hauptproducte dieser Reaction: drei Phosphorverbindungen, welche je nach der Temperatur und der Dauer der Reaction in wechselnden Proportionen gebildet werden.

Wenn man den braunen Rückstand in den Röhren mit warmem Wasser auszieht und die klare Lösung verdunsten lässt, sondert sich eine ölige Substanz ab, welche den Boden der Schaale bedeckt und beim Erkalten zu einer Masse harter Krystalle erstarrt. Wenn man diese Substanz zu wiederholten Malen aus warmem Wasser und Alkohol krystallisiren lässt, erhält man grosse Krystalle, welche mit Kali, selbst in der Kälte behandelt, Triäthylphosphin abgeben. Durch die Analyse*) wurde gefunden, dass sie aus einer Verbindung von Zinkjodid mit Triäthylphosphoniumjodid nach folgender Formel zusammengesetzt sind:

$$C_{12}H_{16}P, ZnJ_2 = [(C_4H_5)_3HP]J + ZnJ.$$

Eine Mischung von Triäthylphosphoniumjodid mit Zinkjodid giebt unmittelbar eine krystallinische Verbindung von genau analogem Charakter.

Die Mutterlauge jenes Doppelsalzes liefert beim weitern Verdunsten noch einen anderen krystallinischen Körper, welcher schwieriger zu reinigen ist. Nach drei oder vier Krystallisationen indessen erhält man wohl ausgebildete Krystalle, welche mit Kali behandelt weder in der Kälte, noch beim Erhitzen Triäthylphosphin liefern.

Die Analyse zeigt, dass diese krystallinische Substanz eine Verbindung von Zinkjodid und Triäthylphosphinoxyd ist:

$$C_{12}H_{15}PO_2, ZnJ = (C_4H_5)_3PO_2, ZnJ.$$

*) Die Verbrennung der Phosphorverbindungen ist nicht sehr leicht zu bewerkstelligen. Das Experiment gelingt am besten mit einer Mischung von chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd. Alle Kohlenstoffbestimmungen auf den folgenden Seiten sind mit dieser Mischung gemacht worden, wenn nicht eine andere Methode besonders angegeben ist. Alle analysirten Substanzen waren bei 100° getrocknet, mit Ausnahme weniger Fälle, wo auch die Art des Trocknens besonders erwähnt wird. — Die Einzelnheiten der analytischen Bestimmungen sind in den Originalpapieren angegeben, die in den Phil. Transact. für 1860 veröffentlicht sind.

Die dritte Verbindung, welche in der Mutterlauge zurückbleibt, nachdem die beiden vorigen auskrystallisirt sind, und sich bei weiterer Verdunstung in schönen, niedlich gebildeten Krystallen abscheidet, kann ohne Schwierigkeit als Teträthylphosphoniumjodid erkannt werden. Die Krystalle sind unlöslich in kalter Kalilauge und geben nur dann Triäthylphosphin ab, wenn sie mit festem Kalihydrat erhitzt werden.

Dieses Jodid vereinigt sich in ähnlicher Weise mit Zinkjodid, und da dieses letztere Salz in der Mutterlauge immer reichlich zugegen ist, wird diess Doppelsalz in der Regel zusammen mit dem einfachen Jodid gewonnen. Die Art der Bildung dieser Verbindungen wird durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$4C_4H_5J + P + 3Zn = [(C_4H_5)_3HP]J, ZnJ + 2ZnJ + C_4H_4.$$

$$4C_4H_5J + P + 3Zn = [(C_4H_5)_4P]J, ZnJ + 2ZnJ.$$

Die Verbindung, welche Triäthylphosphinoxyd enthält, ist offenbar auf Kosten der Luft in der Röhre gebildet:

$$(C_4H_5)_3P + O_2 + ZnJ = (C_4H_5)_3PO_2, ZnJ.$$

Die oben angeführten Zinkjodidverbindungen besitzen nur insoweit Interesse, als sie zur Darstellung einer Phosphorbase dienen können. Die zur Trockne verdampfte Mischung liefert, wenn sie mit Kalihydrat in einer Atmosphäre von Wasserstoff destillirt wird, in der That bemerkenswerthe Mengen von Triäthylphosphin. Die Wirkung des Aethyljodid auf ein Gemisch von Zink und Phosphor kann daher empfohlen werden, wenn man eine Probe dieser merkwürdigen Verbindung ohne besonders dazu eingerichtete Apparate darstellen will; aber sie ist nicht geeignet für die Darstellung der Phosphorbasen in grossem Maasstabe.

Ich habe versucht, nach diesem Verfahren Triamylphosphin und Triallylphosphin darzustellen; aber die Resultate ermuthigten mich nicht, die Experimente fortzusetzen.

Cahours hat vor Kurzem ähnliche Versuche gemacht, aber mit einem Unterschiede in der Art der Methode, welcher nicht verfehlen kann, das Resultat zu modificiren.

Anstatt Aethyljodid der Wirkung eines mechanischen Gemenges von Zink und Phosphor zu unterwerfen, liess er

die Verbindung Zn_3P auf Aethyljodid in hoher Temperatur wirken. Die Reaction wird ohne Zweifel regelmässiger unter diesen Bedingungen vor sich gehen; aber der Vortheil, welcher vielleicht durch Vermeidung der Darstellung von Zinkäthyl gewonnen werden kann, wird wenigstens zum Theil durch die Zeit und Mühe aufgehoben, welche die immer etwas complicirte Darstellung des Phosphorzinks kostet.

Triäthylphosphinoxyd. — Die Bildung der Verbindung dieses Oxydes mit Zinkjodid, auf die ich angespielt habe, veranlasste mich, den schön krystallisirten Körper, welcher aus der Phosphorbase beim Aussetzen derselben an der Luft entsteht, einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen. —

In unseren früheren Experimenten hatten ich und Cahours diese Substanz oft beobachtet, aber es glückte uns nicht, sie in einem zur Analyse geeigneten Zustand der Reinheit zur erlangen.

Nichts destoweniger betrachteten wir sie, indem wir unseren Schluss auf die Zusammensetzung der entsprechenden Schwefelverbindung gründeten und auf die Analogien Rücksicht nahmen, welche sich durch die Körper der Arsen- und Antimonreihe darboten, als das Oxyd der Phosphorbase:

$$C_{12}H_{15}PO_2 = (C_4H_5)_3PO_2.$$

Ich habe seitdem diese Formel durch die Analyse bestättigt.

Die Schwierigkeiten, welche in unseren früheren Experimenten sich der Darstellung dieser Verbindung in reinem Zustande entgegensetzten, entsprangen allein aus der verhältnissmässig kleinen Menge von Material, mit welcher wir zu arbeiten hatten. Nichts ist leichter, als dieses Oxyd in reinem Zustande zu erlangen, vorausgesetzt, dass die Menge von Material hinreichend ist zur Destillation. Im Verlauf einer Anzahl von Triäthylphosphindarstellungen vermittelst der neuen Versuche, hatte sich eine beträchtliche Menge des Oxydes in den Rückständen von der Destillation der Zinkchloridverbindung mit Kali angesammelt. Als ich diese Rückstände in einer kupfernen Retorte der Destillation unterwarf, ging eine beträchtliche Menge des Oxydes mit den Wasserdämpfen über, und eine weitere Quantität wurde

als eine ziemlich wasserfreie, aber stark gefärbte Flüs keit durch trockne Destillation des Salzkuchens erhal welcher zurückblieb, nachdem alles Wasser übergegan war. Das wässrige Destillat, mit oder ohne Zusatz Salzsäure, wurde im Wasserbade so weit als thunlich dunstet, und die concentrirte Lösung wurde mit fes Kalihydrat gemischt, welches unmittelbar das Oxyd in F einer öligen Schicht, die auf der Oberfläche der Kalila schwamm, absonderte.

Die vereinigten Producte wurden alsdann mit fes Kalihydrat 24 Stunden in Berührung gelassen, und wie destillirt. Der erste Antheil des Destillates enthielt n Spuren von Wasser und eine dünne Schicht von Triätl phosphin, die auf der Oberfläche schwamm. Sobald Destillat erstarrte, wurde die Vorlage gewechselt und übrige Antheil (etwa $\frac{9}{10}$) besonders als das reine Prod gesammelt.

Rücksichtlich der Eigenschaften des Triäthylphospl oxyds kann ich folgende Angaben der früher gegebe Beschreibung hinzufügen. Diese Substanz krystallisirt schönen Nadeln, welche, wenn man eine grössere Quant der aufgelösten Verbindung langsam erkalten lässt, hä die Länge von mehreren Zoll erreichen. Ich bin nicht Stande gewesen, gut ausgebildete Krystalle zu erlang da ich noch kein Lösungsmittel gefunden habe, aus v chem diese Substanz krystallisirt. Sie ist in allen Verh nissen löslich, sowohl in Wasser als auch in Alkohol, s dert sich aus diesen Lösungsmitteln beim Verdunsten flüssiger Form aus und erstarrt erst dann, wenn jede S von Wasser oder Alkohol vertrieben ist.

Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung lä diesen Körper in gleicher Weise als eine Flüssigkeit n derfallen. Der Schmelzpunkt des Triäthylphosphinox ist bei 44°, der Erstarrungspunkt bei derselben Tempera Es siedet bei 240° C. (corrigirt.) Da keine Bestimmung der Dampfdichte von irgend einem Gliede der Verbindung zu welchen das Triäthylphosphin gehört, bis jetzt macht sind, erschien es mir von einigem Interesse, di Experiment mit dem fraglichen Oxyd auszuführen. Da-

indessen sehr genaue Resultate zu erlangen, würde es wahrscheinlich in jedem Falle nothwendig sein, den rückständigen Dampf von Triäthylphosphin vermittelst eines mit Schwefelsäure gesättigten Balles zu entfernen. Triäthylphosphinoxyd zeigt im Allgemeinen nur geringe Neigung, sich mit anderen Körpern zu vereinigen; indessen bildet es krystallinische Verbindungen mit Zink-Bromid und -Jodid. Ich habe genauer die Zinkjodidverbindung untersucht, die bereits erwähnt wurde.

Triäthylphosphinoxyd-Zinkjodid. Wenn man die Lösung der beiden Körper zusammenmischt, scheidet sich diese Verbindung entweder als ein krystallinischer Niederschlag ab oder in ölartigen Tropfen, welche bald mit krystallinischem Gefüge erstarren. Sie wird leicht gereinigt, indem man sie aus Alkohol wieder krystallisiren lässt, und enthält

$$C_{12}H_{15}PO_2, ZnJ = (C_4H_5)_3PO_2 + ZnJ.$$

Es ist bemerkenswerth, dass diese Verbindung auch in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Jodwasserstoff, ja sogar Chlorwasserstoffsäure gebildet wird.

Die Krystalle schmelzen bei 99°; sie lösen sich leicht in warmem Wasser und noch leichter in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung werden oft wohlgeformte Krystalle erhalten.

Triäthylphosphinoxyd-Zweifach-Chlorplatin. Es bildet sich kein Niederschlag, wenn man die wässrigen Lösungen beider Verbindungen mit einander vermischt, wie concentrirt sie auch sein mögen; aber wenn man das wasserfreie Oxyd zu einer concentrirten Lösung von Zweifach-Chlorplatin in absolutem Alkohol fügt, schlägt sich eine krystallinische Platinverbindung nach wenigen Augenblicken nieder. Diese Verbindung ist ausserordentlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wenn man Aether zu der alkoholischen Lösung fügt, wird das Salz in krystallinischem Zustande niedergeschlagen, wenn auch mit Schwierigkeit; die alkoholische Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten schöne hexagonale Tafeln, häufig von ziemlich grossen Dimensionen. Wegen seiner ausserordent-

lichen Löslichkeit ist es nicht ganz leicht, dieses Salz in beträchtlicher Menge zu gewinnen.

Die Analyse hat zu der etwas complicirten Formel

$$C_{48}H_{60}P_4O_6Pt_2Cl_6 = 3[(C_4H_5)_3P_2], (C_4H_5)_3PCl_2, 2PtCl_2$$

geführt.

Wenn man eine concentrirte Lösung von Triäthylphosphinoxyd mit *Goldchlorid* vermischt, scheidet sich ein tiefgelbes Oel ab, welches mit Schwierigkeit nach langem Stehen krystallisirt. Diese Verbindung ist ausserordentlich löslich in Wasser und Alkohol. Wenn die wässrige Lösung erhitzt wird, wird das Gold reducirt; die Umwandlung, die das Triäthylphosphinoxyd bei dieser Reaction erfährt, ist nicht geprüft worden.

Zinnchlorid bildet in ähnlicher Weise eine ölartige Verbindung mit dem Oxyd; es gelang mir nicht, diese Verbindung zu krystallisiren.

Quecksilberchlorid ist ohne irgend welche Einwirkung auf Triäthylphosphinoxyd.

Triäthylphosphinoxychlorid. — Wenn man einen Strom trockner Chlorwasserstoffsäure durch eine Schicht von Triäthylphosphinoxyd streichen lässt, welches in einer Röhre, umgeben von siedendem Wasser, geschmolzen ist, bilden sich sehr bald glänzende Krystalle. Diese Krystalle verschwinden indessen sehr rasch, da die im Anfang der Reaction gebildete Verbindung sich mit einem Ueberschuss von HCl vereinigt. Die zähe Flüssigkeit, welche schliesslich zurückbleibt, verliert beim Erhitzen den Ueberschuss von HCl und lässt eine ausserordentlich zerfliessliche krystallinische Masse zurück, sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Für die Analyse wurde die neue Verbindung mit absolutem Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuo entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40° getrocknet. Drei Chlorbestimmungen, bei Proben von verschiedenen Darstellungen, führten zu der Formel:

$$C_{24}H_{30}P_2O_2Cl_2 = (C_4H_5)_3PO_2 + (C_4H_5)_3PCl_2$$

welche ein Oxychlorid von Triäthylphosphin darstellt. Das Triäthylphosphinbichlorid kann durch die Einwirkung v…

Salzsäure auf das Oxyd nicht gebildet werden. Das Oxychlorid zeigt mit anderen Verbindungen das Verhalten des Oxydes. Es bildet mit Platinchlorid dasselbe Platinsalz, welches durch das Oxyd gewonnen wird. In ähnlicher Weise giebt es mit Zinkjodid die Zinkjodidverbindung des Oxydes, die vorher beschrieben ist. Nur einmal — unter Umständen, die zur Zeit nicht scharf genug beobachtet waren, und die ich später bei der Wiederholung des bezüglichen Experimentes nicht wieder herstellen konnte, — wurde eine Verbindung des Oxychlorids mit Zinkjodid gebildet. Diese Substanz, leicht löslich in Wasser und Alkohol, krystallisirt aus dem letzteren Lösungsmittel in schönen, farblosen, durchsichtigen Oktaëdern, welche bei der Analyse Resultate gaben, die zu der Formel führten:

$$C_{24}H_{30}P_2O_2Cl_2Zn_2J_2 = (C_4H_5)_3PO_2, ZnJ + (C_4H_5)_3PCl_2, ZnJ.$$

Verhalten von *Triäthylphosphin zu Schwefelverbindungen.*

Die merkwürdige Neigung der Phosphorbase, sich mit Schwefel zu vereinigen, ist bereits früher (s. dies. Journ. LXXVII. 306) erwähnt worden.

Die Verbindung der beiden Körper wird durch Entstehen von Hitze begleitet und das Resultat ist eine schöne krystallinische Substanz,

$$C_{12}H_{15}PS_2 = (C_4H_5)_3PS_2,$$

dem Triäthylphosphinoxyd entsprechend.

Dieses Verhalten hat mich veranlasst, die Wirkung mehrerer Schwefelverbindungen auf die Phosphorbase zu studiren. In den Fällen, die ich geprüft habe, ist das letzte Product beinahe unveränderlich Triäthylphosphinsulfid, das bereits als resultirend aus der directen Vereinigung der Phosphorbase mit Schwefel erwähnt ist.

Aber die Bedingungen, unter denen dieses Sulfid hervorgebracht wird, variiren beträchtlich, und in den meisten Fällen begegnet es uns nur als ein secundäres Product der Zersetzung anderer mehr directen Verbindungen, von denen einige mir interessant genug erschienen, um eine genauere Erforschung zu verdienen.

Im Laufe der Versuche, die ich im Begriff bin, zu beschreiben, habe ich beträchtliche Mengen des Triäthylphosphinsulfids dargestellt. Diese Verbindung erhält man,

obwohl sie durch die Leichtigkeit ihrer Krystallisation bemerkenswürdig ist, nicht leicht in gut ausgebildeten Krystallen. Nur ein- oder zweimal erhielt ich Krystalle mit guten Flächen.

In der Sommerhitze sind die Krystalle sehr weich und biegsam; sie können um 180° gebogen werden, ohne zu brechen. Bei niedrigeren Temperaturen sind sie härter und viel weniger biegsam.

Verhalten von *Triäthylphosphin zu Schwefelwasserstoff.*

Die Phosphorbase hat keine Wirkung auf Schwefelwasserstoff. Wenn sie mit Schwefelwasserstoff über Quecksilber in Berührung gebracht wird, zeigt das Gas keine Veränderung. Kein Triäthylphosphinsulfid wird gebildet, selbst bei Gegenwart von Luft, wie in der That erwartet werden durfte. Die Verwandtschaft der Phosphorbase zum Sauerstoff verhindert die Oxydation des Schwefelwasserstoffs; eine Lösung dieses Gases in Wasser kann, wenn sie mit ein Paar Tropfen Triäthylphosphin vermischt wird in von Luft erfüllten Gefässen, länger aufbewahrt werden als ohne diese Zugabe.

Verhalten von *Triäthylphosphin zu Stickstoffsulfid.* Stickstoffsulfid NS_2, dargestellt nach der Methode von Fordos und Gelis, nämlich durch die Wirkung des Ammoniaks auf Schwefelchlorid, welches in Schwefelkohlenstoff aufgelöst ist, wird von Triäthylphosphin mit Entwicklung von Licht und Wärme zersetzt. Es erfolgt Gasentwicklung und zu derselben Zeit wird eine gelbliche Flüssigkeit erzeugt, welche beim Erkalten zu einer fasrigen Masse von Krystallen des Sulfides erstarrt.

Verhalten von *Triäthylphosphin zu Mercaptan.* Wenn diese beiden Körper in einer Atmosphäre von Kohlensäure zusammengemischt werden, findet keine Veränderung statt, selbst wenn sie einige Zeit in Berührung gelassen oder wenn sie 24 Stunden bei 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt werden. Aber wenn die Mischung in eine von Luft erfüllte Flasche gebracht wird, entstehen in wenigen Stunden Krystalle von Triäthylphosphinsulfid. Die Krystalle wachsen, wenn die Luft zu der Mischung freien Zutritt hat; wenn aber die Flasche zugekorkt wird, wird die Krys-

tallisation unterbrochen. Beim Oeffnen der Flasche kann der Eintritt der Luft in der Lichtwolke erkannt werden, welche die Phosphorbase, durch die Atmosphäre des Gefässes zerstreut, mit dem Sauerstoff bildet. Als eine Mischung, die einen Ueberschuss von Mercaptan enthielt, für wenige Tage in einer offenen Flasche gelassen wurde, war jede Spur der Phosphorbase verschwunden, und die zurückbleibende farblose Flüssigkeit war mit Krystallen des Sulfides angefüllt. Beim Vermischen dieser Flüssigkeit mit Wasser sonderte sie sich in 2 Schichten, deren obere schnell — besonders beim Aussetzen an der Luft — zu einer unvollkommen krystallinischen Masse erstarrte, die leicht als ein Gemenge von Triäthylphosphinsulfid mit dem Ueberschuss des Mercaptans erkannt wurde. Die unreinen Krystalle wurden kurze Zeit der Luft ausgesetzt und darauf aus siedendem Wasser umkrystallisirt; sie gaben dann bei der Analyse Resultate, die mit der Formel $(C_4H_5)_3PS_2$ übereinstimmten. Die untere Schicht der Flüssigkeit ist wässriger Alkohol, welcher kleine Mengen Triäthylphosphinoxyd und Mercaptan enthält. Um letzteres zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit frischgefälltem Quecksilberoxyd durchgeschüttelt und destillirt. Diess Destillat, mehrere Male über Kalk gereinigt, lieferte eine klare Flüssigkeit, welche mit einer farblosen Flamme brannte und alle Eigenschaften des Alkohols zeigte.

Die Erklärung dieses Resultates erscheint auf den ersten Blick sehr einfach; das Triäthylphosphinsulfid kann nicht direct aus der Phosphorbase gebildet werden, sondern verdankt seine Entstehung dem Oxyd, welches zuerst durch die Einwirkung der Luft hervorgebracht wird; dieses Oxyd wird durch das Mercaptan zersetzt und liefert Triäthylphosphinsulfid und Alkohol:

$$(C_4H_5)_3PO_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + (C_4H_5)_3PS_2.$$

Versuche zeigen indessen, dass diese Gleichung nur das Endresultat der Reaction erläutert. Triäthylphosphinoxyd und Mercaptan, unter den verschiedensten Bedingungen zusammengebracht, bei gewöhnlichen Temperaturen und unter Druck, liefern nicht eine Spur Triäthylphosphinsulfid;

und wir haben daher anzunehmen, dass das Mercaptan seinen Schwefel mit dem Sauerstoff des Triäthylphosphinoxyds nur im statu nascendi des letzteren austauscht, oder was auf dasselbe herauskommt, dass der Sauerstoff der Luft in Gegenwart einer so nach Schwefel begierigen Substanz, wie das Triäthylphosphin, direct die Stelle des Schwefels im Mercaptan einnimmt.

Im Zusammenhange mit diesem Gegenstande wurden verschiedene Versuche gemacht, den Sauerstoff im Triäthylphosphinoxyd durch Schwefel zu ersetzen. Aber weder durch Behandlung mit Schwefelammonium, noch durch fortgesetztes Kochen mit den höheren Schwefelungsstufen des Kaliums konnte das Oxyd in das entsprechende Sulfid verwandelt werden, weil eben die Verwandlung des Sulfides in das Oxyd ohne irgend welche Schwierigkeit stattfindet. Diess ist indessen nichts anderes, als was aus dem Verhalten des Oxydes zu Salzsäure erwartet werden durfte, das in einem der vorigen Abschnitte erwähnt wurde. Die ganz verschiedenen Grade der Stabilität, welche das Oxyd und das Sulfid des Triäthylphosphins kennzeichnen, können auch sehr schlagend an dem Verhalten dieser Verbindungen zu Natrium wahrgenommen werden; das Sulfid wird mit der grössten Leichtigkeit zu freiem Triäthylphosphin selbst unter dem Schmelzpunkt des Natriums reducirt, während das Oxyd vom Natrium abdestillirt werden kann, ohne die geringste Veränderung zu erfahren.*) Aufkochen mit gewöhnlich concentrirter Salpetersäure verwandelt gleichfalls das Sulfid in Oxyd, indem der Schwefel zugleich in Schwefelsäure verwandelt wird. Die Flüssigkeit, welche von dem durch Barytsalz erhaltenen Niederschlag abfiltrirt wird, liefert beim Verdunsten zur Trockne und mit Salpeter geschmolzen keine weitere Spur von Schwefel.

Verhalten des *Triäthylphosphins zu Schwefelkohlenstoff.* Diese beiden Körper wirken, wenn sie im wasserfreien Zu-

*) Im vorigen Aufsatz ist angegeben, dass die Phosphorbase aus dem Oxyd durch Einwirkung des metallischen Kaliums wiederhergestellt werden kann. Wahrscheinlich enthielt das Oxyd, welches in den früheren Experimenten gebraucht wurde, eine kleine Menge freies Triäthylphosphin und führte so zu irrigen Angaben.

stande gemischt werden, mit grosser Kraft auf einander ein (die oft bis zu heftiger Explosion steigt) und vereinigen sich zu einer rothen krystallinischen Masse. Die Verbindung wird am besten dargestellt durch Vermischen der alkoholischen oder ätherischen Lösungen der Constituenten: der neue Körper scheidet sich dann augenblicklich in schönen, rothen, krystallinischen Tafeln ab.

Mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, hat der neue Körper Resultate geliefert, die zu der Formel

$$(C_4H_5)_3P + C_2S_4$$

führten.

Die rothen Krystalle sind nicht das einzige Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Triäthylphosphin. Eine zweite schön krystallisirte Verbindung wird nach einiger Zeit aus der Mutterlauge niedergeschlagen. Diese Substanz wird in ausserordentlich geringer Quantität gebildet: ihre Natur ist noch nicht bestimmt.

Die Verbindung von Triäthylphosphin mit Schwefelkohlenstoff ist unlöslich in Wasser, spärlich löslich in Aether, mässig löslich in Schwefelkohlenstoff und etwas löslich in Alkohol, besonders warmem. Die Lösung hat keine Wirkung auf Pflanzenfarben. Aus der kochenden alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in rothen Nadeln aus, welche etwas den Krystallen der Chromsäure gleichen, die aus dem Gemisch starker Schwefelsäure und einer Lösung von chromsaurem Kali gebildet werden. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich, wenn man sie in einem offenen Cylinder verdunsten lässt, schön ausgebildete Krystalle ab von tiefrother Farbe und beträchtlichem Gewicht.

Die rothen Krystalle scheinen den Charakter einer schwachen Basis zu besitzen; sie lösen sich in starker Salzsäure auf, indem sie eine farblose Lösung bilden, aus der Kali oder Ammoniak die Verbindung in ihrem ursprünglichen Zustande niederschlägt, obgleich etwas heller von Farbe wegen des Zustandes feiner Vertheilung. Die saure Lösung bildet mit Platinchlorid ein lichtgelbes amorphes Salz, unlöslich in Alkohol und Aether, welches seine Farbe *verändert* und sich beim Trocknen etwas zersetzt. Es wird

in der Farbe dunkler, selbst wenn es im Vacuo getrocknet wird, indem Salzsäuredämpfe ausgestossen werden. Die Analyse eines ein wenig zersetzten Salzes gab Resultate, die annäherd mit der Formel

$$(C_4H_5)_3P, C_2S_4, HCl, PtCl_2$$

übereinstimmt.

Das Goldsalz wird wie das Platinsalz erhalten und zeigt ähnliche Eigenschaften.

Es ist nicht sehr leicht, sich einen klaren Begriff von der Constitution der rothen Krystalle zu machen. Nach der Formel ist die Verbindung das primäre Triäthylphosphoniumsalz der Sulfocarbonsäure minus 1 Aeq. Schwefelwasserstoff und entspricht daher der Sulfocarbonsäure, deren Ammoniaksalz, wie bekannt ist, durch die Wirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff hervorgebracht wird. Es herrscht indessen keine Analogie in der Constitution der beiden Substanzen.

Die rothen Krystalle zeigen eine grosse Neigung, in das Triäthylphosphinsulfid überzugehen.

Wenn man ihre alkoholische Lösung mit Silberoxyd oder salpetersaurem Silberoxyd versetzt, entwickelt sich Kohlensäure, Schwefelsilber und metallisches Silber scheiden sich ab und die filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten Krystalle des Sulfides:

$$(C_4H_5)_3P, C_2S_4 + 4\dot{A}g = 2.(AgS) + Ag_2 + C_2O_4 + (C_4H_5)_3PS_2.$$

Die Schwefelkohlenstoffverbindung unterliegt einer ähnlichen Veränderung selbst unter dem Einfluss von Feuchtigkeit. Krystalle, die nicht mit hinreichender Sorgfalt getrocknet worden waren, wurden nach wenigen Monaten, wenn sie in verkorkten Röhren aufbewahrt waren, in eine gelblichweisse, halbflüssige Masse von eigenthümlichem Geruch umgewandelt, welche, durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, eine beträchtliche Menge reinen Triäthylphosphinsulfids lieferte. Um diese Umwandlung durch Zahlen festzustellen, wurden die gereinigten Krystalle durch die Analyse als identisch mit dem Sulfid nachgewiesen.

Es ist in die Augen fallend, dass die Umwandlung der rothen Krystalle in das Sulfid die Mitwirkung der Elemente des Wassers involvirt. Vollkommen trockne Krystalle wur-

den in zugeschmolzenen Röhren viele Monate ohne die geringste Veränderung aufbewahrt. Die Krystalle schmelzen bei 95° und sieden bei 100°; bei Abwesenheit von Feuchtigkeit können sie unter Druck bis 150° erhitzt werden, ohne irgend welche Zersetzung zu erleiden. Die Erscheinungen sind verschieden bei der Gegenwart von Wasser. Einige Tage in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser einer Temperatur von 100° ausgesetzt, werden die rothen Krystalle allmählich in weisse Nadeln umgewandelt, welche leicht als Triäthylphosphinsulfid erkannt werden. Die Umbildung ist unabhängig von der atmosphärischen Luft: denn sie findet mit gleicher Leichtigkeit in Gefässen mit Luft oder Kohlensäure statt. Die Producte, welche das bei dieser Reaction gebildete Sulfid begleiten, variiren nach der Zeit, während welcher die rothen Krystalle mit Wasser digerirt werden. Wenn man die Röhren nach ein- oder zweitägiger Digestion erkalten lässt, ist die Flüssigkeit in der Regel mit weissen Nadeln angefüllt, welche indessen noch mit rothen Prismen untermischt sind, ein Zeichen, dass die Umbildung noch nicht vollständig ist. Kaum eine Spur Gas entweicht, wenn die Röhren langsam geöffnet werden; aber langsam erwärmt liefert die Flüssigkeit reichlich Schwefelkohlenstoff. Wenn auf der anderen Seite die Röhren erwärmt werden, bis die Umbildung der rothen Verbindung zu Ende ist — was in der Regel nach drei- oder viertägiger Digestion statt hat — entweicht ein grosses Volumen Gas beim Oeffnen der Röhren und sie werden auch wohl zerschmettert. Das Gas, welches so ausströmt, besteht aus Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, augenscheinlich secundäre Producte der Reaction, die aus der verlängerten Wirkung des Wassers auf Schwefelkohlenstoff entstehen, welcher letztere sich im ersten Stadium des Processes abscheidet. Die Flüssigkeit, aus welcher die Krystalle des Sulfides sich abgeschieden haben, hat eine deutlich alkalische Reaction, welche weder dem Sulfid zukommt noch den rothen Krystallen, aus denen das Sulfid entsteht, da beide Verbindungen ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben sind. Um die basische Substanz zu reinigen, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, bis das Sulfid so

weit als möglich vertrieben worden war, und dann mit Zinkjodid gefällt, welches mit dem Sulfid keine Verbindung eingeht, indem so Spuren dieses Körpers, welche zurückgeblieben sein konnten, eliminirt wurden. Das Zinkjodidpräcipitat war halbfest und wurde bei der Behandlung mit Alkohol langsam krystallinisch; indessen zeigte es nicht ein hinreichend bestimmtes Aussehen, um seine Analyse festzustellen. Die Basen wurden daher noch einmal frei gemacht, durch Digestion des Niederschlages mit Silberoxyd; die so gewonnene alkalische Flüssigkeit gab bei Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid ein schwer lösliches Platinsalz, welches nach der nöthigen Reinigung aus siedendem Wasser in glänzenden Oktaëdern krystallisirte, welche zu Folge der Analyse sich als eine Methyltriäthylphosphoniumverbindung auswiesen.

Die von dem oktaëdrischen Salz abfiltrirte Lösung gab beim Verdunsten ausserordentlich lösliche sechsseitige Tafeln des Platindoppelsalzes von Triäthylphosphinoxyd, das ich am Anfange dieses Aufsatzes erwähnt habe.

Die Producte der Wirkung des Wassers auf die rothen Krystalle sind also: Triäthylphosphinsulfid — das Hauptproduct — Triäthylphosphinoxyd, Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und Schwefelkohlenstoff, welcher zum Theil oder ganz in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure umgewandelt werden kann:

$$4[(C_4H_5)_3PC_2S_4] + 4HO = 2[(C_4H_5)_3PS_2] + (C_4H_5)_3PO_2$$
$$+ \left.\begin{matrix}(C_2H_3)(C_4H_5)_3P \\ H\end{matrix}\right\}O_2 + 3.C_2S_4.$$

Während ich mich mit den Experimenten beschäftigte, welche die Aufklärung dieses Gegenstandes erforderte, bemerkte ich gelegentlich kleine wohlbestimmte gelbe Krystalle, die unter der Mischung der weissen und rothen Nadeln zerstreut waren und sich niederschlagen, wenn man die Digestionsröhren erkalten lässt, bevor die Umwandlung beendigt ist. Die gelben Krystalle traten gegen das Ende der Operation in grösserer Menge auf, und es fand sich, dass sie ein secundäres Product sind, das durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff im letzten Stadium des Processes gebildet wird. Ich habe seitdem die Krystalle

nach einer einfacheren und bestimmteren Methode darzustellen gelernt. Diese merkwürdige Verbindung ist der Ausgangspunkt einer neuen Untersuchung geworden, deren Resultat ich einer späteren Mittheilung vorbehalte. Die Bildung der rothen Krystalle durch die Vereinigung von Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff geht so rasch vor sich, dass ich stets, seit ich zuerst diese Erscheinung beobachtete (s. dies. Journ. LXXVII. 192), den Schwefelkohlenstoff als ein Reagens für die Entdeckung der Phosphorbasen gebrauchte, denn Tri*methyl*phosphin zeigt ein dem Aethylkörper ganz analoges Verhalten. Die kleinsten Quantitäten dieser Basen können auf diese Weise leicht und sicher erkannt werden. Die Reaction wird am besten beobachtet, wenn man die zu prüfende Flüssigkeit auf ein Uhrglas giesst und den Dampf des Schwefelkohlenstoffs aus einer geeigneten Flasche auf die Flüssigkeit strömen lässt. Das Uhrglas wird sofort mit einem schönen Netzwerk der rothen Krystalle bekleidet. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die Krystalle nur gebildet werden, wenn die Phosphorbasen frei sind. Sie erscheinen indessen leicht, wenn man zu einer Mischung ihrer Salze und Schwefelkohlenstoff einen Tropfen Kalilauge hinzufügt, welcher die Basen in Freiheit setzt. Andererseits kann Triäthylphosphin mit dem grössten Vortheil benutzt werden als ein Reagens für Schwefelkohlenstoff. Es giebt in der That kein Reagens für diese Substanz, welches an Feinheit mit dieser verglichen werden kann. Mit seiner Hülfe wird die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs in den flüchtigsten Theilen von Steinkohlentheerbenzol leicht nachgewiesen werden. Selbst die ausserordentlich kleine Quantität des Schwefelkohlenstoffes, welcher im sorgfältigst gereinigten Steinkohlengas enthalten ist, kann, wie ich bereits an einem anderen Orte gezeigt habe (s. dies. Journ. LXXXII. 255), ohne Schwierigkeit erkannt werden.

Um mich zu überzeugen, dass Schwefelkohlenstoff mit Sicherheit als ein Reagens für die Phosphorbasen angewandt werden kann, war es nothwendig, das Verhalten dieser Verbindung zu den Arsinen und Stibinen zu prüfen. Schwefelkohlenstoff giebt keine Reaction mit Triäthylarsin

und Triäthylstibin. Ich habe Mischungen dieser Basen ziemlich lange sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 100° mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gelassen, ohne dass ich im Stande war, die geringste Veränderung zu bemerken. Ich habe mich auch überzeugt, dass Schwefelkohlenstoff in allen Fällen bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf Phosphorwasserstoff ist.

Wenn man das Verhalten des Triäthylphosphins zu Schwefelverbindungen etwas genauer untersucht, kann man die organischen Sulfocyanüre nicht unerwähnt lassen. Meine Aufmerksamkeit wurde vorzugsweise durch das Phenyl-Sulfocyanür fixirt, welches ich gerade zu der Zeit entdeckt hatte, als ich mit dem Studium dieser Reactionen beschäftigt war.

Wirkung des Phenylsulfocyanürs auf Triäthylphosphin. Die Reaction zwischen den beiden Substanzen im wasserfreien Zustande ist sehr heftig und verursacht oft die Entzündung der Phosphorbase. Die Mischung nimmt eine tiefgelbe Farbe an und setzt beim Erkalten bisweilen glänzende orangelbe Nadeln ab; oft indessen bleibt sie stundenlang flüssig, ja sogar Tage lang, aber erstarrt plötzlich, wenn sie mit einem Glasstabe berührt wird, zu einer harten gelben krystallinischen Masse. Die neue Verbindung wird am bequemsten dargestellt, wenn man das Sulfocyanür auf das Triäthylphosphin in Gegenwart eines beträchtlichen Volums Aether wirken lässt. Das Product der Einwirkung, welches in kaltem Aether schwer löslich ist, scheidet sich oft in krystallinischem Zustande ab, häufiger aber als ein Oel, welches nach einiger Zeit erstarrt. Um sich vollkommener Reinheit zu versichern, ist es nur nöthig, die Verbindung ein- oder zweimal aus kochendem Aether krystallisiren zu lassen.

Die durch die Analyse gewonnenen Zahlen charakterisiren den neuen Körper als eine Verbindung von einem Molekül Triäthylphosphin mit einem Molekül Phenylsulfocyanür:

$$(C_4H_5)_3P + \left.\begin{matrix} C_2N \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} S_2 = C_{26}H_{20}NPS_2.$$

Diese Formel ist vollständig durch die Analyse mehrerer wohlcharakterisirter Salze, die hier erwähnt werden sollen, bestätigt.

Die gelben Krystalle sind unlöslich in Wasser; Alkohol, sowohl heisser als auch kalter, löst sie in fast allen Verhältnissen auf. Die besten Krystalle wurden durch die freiwillige Verdunstung der ätherischen Lösung in hohen offenen Cylindern gewonnen. Einige dieser Krystalle waren so schön entwickelt, dass Q. Sella im Stande war, sie einer detailirten krystallographischen Prüfung zu unterwerfen.

Wenn wir versuchen, diese Verbindung mit wohlbekannten Körpern zu vergleichen, um einige Einsicht in die wahrscheinliche Gruppirung ihrer näheren Constituenten zu gewinnen, so weist sowohl ihre Bildung als auch ihr Verhalten auf den Harnstoff hin. Der Harnstoff wird durch Verbindung von Ammoniak mit Cyansäure gebildet; die gelben Krystalle werden durch die Vereinigung zweier Verbindungen gebildet, die beziehentlich von Ammoniak und Cyansäure abstammen. Im Harnstoff ist die Fähigkeit, die er durch das Ammoniak besitzt, nämlich die Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, beibehalten worden; die neue Verbindung zeigt ebenso die scharfbestimmten Kennzeichen einer einsäurigen Base.

Die Gruppirung der Elemente, die man im Harnstoff annimmt, muss auch für die neue Base in Anspruch genommen werden. Wenn Harnstoff als ein einsäuriges Diamin angesehen wird, $C_2H_4N_2O_2 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, so stellen sich die gelben Krystalle dar als:

$$C_{26}H_{20}NPS_2 = \left.\begin{matrix}(C_2S_2)''\\ (C_4H_5)_2\\ (C_4H_5)(C_{12}H_5)\end{matrix}\right\} NP.$$

Die neue Verbindung gehört also zum Typus Harnstoff; sie kann als gewöhnlicher Harnstoff angesehen werden, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, und der Wasserstoff durch Aethyl und Phenyl, während Phosphor für die Hälfte des Stickstoffs substituirt ist. Von diesem

Gesichtspunkte aus gesehen, bietet die Bildung der neuen Verbindung grosses Interesse; sie zeigt das erste Beispiel der vollständigen Substitution des Wasserstoffs im Harnstoff, welche bis jetzt zweifelhaft geblieben war, und illustrirt in merkwürdiger Weise das Bestehenbleiben des Typus Harnstoff unter dem Einfluss einer fast überwältigenden Substitution.

Die neue Verbindung besitzt, wie bereits erwähnt, die Eigenschaften einer wohlcharakterisirten organischen Basis. Unlöslich in Wasser, löst sie sich mit der grössten Leichtigkeit selbst in sehr verdünnten Säuren und giebt in vielen Fällen Veranlassung zum Entstehen leicht krystallisirbarer Salze, welche der doppelten Zersetzung fähig sind und aus denen die Base durch vorsichtiges Hinzufügen von Kali oder Ammoniak wieder niedergeschlagen werden kann.

Chlorid. — Die Lösung der Phenylverbindung in warmer concentrirter Salzsäure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche aus mässig warmem Wasser umkrystallisirt glänzende gelbe Krystalle liefert, die oft einen Zoll lang sind. Siedendes Wasser muss vermieden werden, weil es die Substanz zersetzt. Selbst die trocknen Krystalle werden bei 100° verändert; sie müssen daher, wie alle anderen Salze der Basis, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet werden. Das Chlorid ist nach folgender Formel zusammengesetzt:

$$C_{26}H_{21}NPS_2Cl = \left[\left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ H(C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)(C_{12}H_5)\end{matrix}\right\} NP\right] Cl$$

Das Bromid — ist sowohl in der Darstellung, als auch den Eigenschaften ganz analog dem vorigen Salze.

Das Platinsalz. Die Lösung des Chlorids liefert mit Platinchlorid einen lichtgelben krystallinischen Niederschlag. Verdünnte Lösungen setzten dieses Salz langsam in etwas besser gebildeten Krystallen ab, welche häufig in lilienförmigen Aggregationen gruppirt sind. Es enthielt:

$$C_{26}H_{21}NPS_2PtCl_3 = \left[\left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ H(C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)(C_{12}H_5)\end{matrix}\right\} NP\right] Cl, PtCl_2$$

Es glückte mir nicht, die salpeter- und schwefelsaure Verbindung der Base darzustellen. Die Phenylverbindung wird unter dem Einfluss dieser Säuren schnell zersetzt; sie bildet indessen schöne krystallisirte Salze mit Methyl- und Aethyljodid. Ich habe nur die erstere dieser Verbindungen geprüft.

Methyljodidverbindung. Wenn Methyljodid in eine ätherische Lösung des Körpers gebracht wird, scheidet sich die neue Verbindung mit einem Male als ein schweres Oel ab, welches schnell zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Kystalle lösen sich in heissem Wasser, welches beim Erkalten das Jodid in glänzenden Nadeln von goldgelber Farbe absetzt.

Diese Krystalle enthalten:

$$C_{28}H_{23}NPS_2J = \left[\left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ (C_2H_3)(C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)(C_{12}H_5)\end{matrix}\right\} NP\right] J$$

Platinsalz der Methylverbindung. Das Chlorid, welches man gewinnt aus dem Jodid durch Behandlung desselben mit Chlorsilber liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein nadelförmiges Platinsalz, welches ohne Zersetzung aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Seine Zusammensetzung entspricht der des Jodides:

$$C_{28}H_{23}NPS_2PtCl_3 = \left[\left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ (C_2H_3)(C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)(C_{12}H_5)\end{matrix}\right\} NP\right] Cl, PtCl_2$$

Das Jodid liefert bei seiner Behandlung mit Silberoxyd zusammen mit Silberjodid eine sehr kaustische Flüssigkeit, die das entsprechende Oxyd enthält. Die Gegenwart der Verbindung

$$\left.\begin{matrix}[(C_2H_3)(C_2S_2)''(C_4H_5)_3(C_{12}H_5)NP] \\ H\end{matrix}\right\} O_2$$

in dieser Flüssigkeit wird erwiesen durch das Entstehen des charakteristischen nadelförmigen Platinsalzes, das unmittelbar wieder hergestellt wird, wenn sie mit Salzsäure gesättigt und mit Platinchlorid vermischt wird. Die freie Base wird indessen leicht zersetzt. Beim Kochen wird der Geruch nach Phenylsulfocyanür mit einem Male wahrnehmbar. Wenn das Kochen fortgesetzt wird, bis der Geruch

Wenn einige Tropfen Schwefelkohlenstoff der Lösung des Schwefelcyanphenylkörpers zugesetzt werden, nimmt die Flüssigkeit beim langsamen Erhitzen eine tiefrothe Farbe an und setzt beim Erkalten die schönen rubinrothen Krystalle $(C_4H_5)_3P, C_2S_4$ ab, die ich früher erwähnt habe. Die Mutterlauge dieser Krystalle liefert beim Verdunsten ölartige Tröpfchen von Phenylsulfocyanür. Die Verbindung, selbst wenn sie vollkommen rein und trocken ist, kann nicht, ohne eine allmähliche Zersetzung zu erleiden, aufbewahrt werden. Wenn man die Krystalle unter einer Glocke mit atmosphärischer Luft liegen lässt, werden sie trübe und zuletzt feucht und klebrig, während ein eigener höchst unangenehmer Geruch, entfernt dem der Cyanwasserstoffsäure ähnelnd, bemerkbar wird; gleichzeitig beginnt ein schönes Netzwerk feiner Nadeln auf dem Glas zu erscheinen, die leicht als Triäthylphosphin erkannt werden. Die Krystalle des Phenylsulfocyanür-Triäthylphosphins schmelzen bei 57,5°, eine gelbe Flüssigkeit bildend, welche in Folge begonnener Zersetzung nur langsam und unvollkommen wieder fest wird. Bei 100° werden die eben erwähnten Erscheinungen deutlicher beobachtet und wird besonders der riechende Körper unverkennbar wahrgenommen, der gleichfalls ebenso reichlich beim Verdampfen der ätherischen Mutterlauge der Verbindung erzeugt wird. Bis jetzt bin ich noch nicht im Stande gewesen, an den Träger dieses merkwürdigen Geruches Hand anzulegen. Die ätherische Mutterlauge hinterlässt beim Verdunsten einen braunen Syrup, welcher nach einiger Zeit grosse Krystalle von Triäthylphosphinsulfid absetzt. Der Destillation unterworfen liefert dieser Rückstand ausser anderen Producten noch einen anderen Antheil der krystallisirten Schwefelverbindung.

Ganz ähnliche Umbildungen werden beobachtet, wenn die Krystalle des Körpers in verschlossenen Röhren einer Temperatur von 150°—160° ausgesetzt werden. Die braune geschmolzene Masse, die so gebildet wird, erstarrt beim Erkalten mit krystallinischer Structur; die Krystalle sind indessen nicht mehr die ursprüngliche Verbindung, sondern Triäthylphosphinsulfid, das noch von anderer Substanz umgeben ist. Die Prüfung dieser Reaction ist noch nicht be-

endigt worden. Die Natur des Endproductes der Umwandlung kann indessen gewissermaassen durch die Resultate anticipirt werden, die gewonnen wurden bei dem Studium des Verhaltens von Triäthylphosphin zu Aethylsulfocyanat und Aethylensulfocyanat, welches in einigen der folgenden Paragraphen kurz erwähnt werden wird.

Wirkung von Allylsulfocyanat auf Triäthylphosphin. Um die im Vorhergehenden erwähnten Beziehungen zu verallgemeinern, fühlte ich mich veranlasst, das Verhalten der Phosphorbase zu Senföl zu prüfen. Die beiden Körper wirken auf einander mit ausserordentlicher Heftigkeit; die Mischung wird braun, aber erstarrt weder beim Erkalten noch durch mechanische Einwirkung. Nach einigen Tagen indessen liefert der Syrup braune Krystalle, welche schwer zu reinigen sind. Die Reinigung der Verbindung glückt indessen ohne Schwierigkeit, wenn man die Reaction in Aether vor sich gehen lässt. Auf diese Art erhält man leicht eine krystallinische Masse, welche nur mit kaltem Aether gewaschen zu werden und dann einmal aus siedendem Aether umkrystallisirt zu werden braucht. Sie hat die Formel:

$$C_{20}H_{20}NPS_2 = \left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)(C_6H_5)\end{matrix}\right\} NP$$

Die Allylverbindung verhält sich in allen Beziehungen wie die Phenylverbindung. Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol; die Lösung hat eine schwach alkalische Reaction; sie schmilzt bei 68° und erstarrt bei 61°. In höherer Temperatur wird sie wie die Phenylverbindung auch zersetzt. Auch in diesem Falle wird ein eigener und wo möglich noch widerlicherer Geruch ausgestossen, während sich Krystalle von Triäthylphosphinsulfid in grosser Menge abscheiden. Die Allylverbindung krystallisirt mit ausserordentlicher Leichtigkeit. Es hält nicht schwer, sie in farblosen durchsichtigen Krystallen zu gewinnen, die einen halben Zoll lang sind und auf allen Seiten vollkommen ausgebildet. Ich erinnere mich kaum einer anderen organischen Verbindung, die so leicht krystallisirt. Die

Krystalle scheinen nach Sella's Messungen isomorph mit denen der Phenylverbindung.

Platinsalz. Ich habe mich begnügt, die Formel des Allylharnstoffs durch die Analyse des Platinsalzes zu bestätigen. Die Allylverbindung löst sich leicht in Salzsäure auf und die Lösung liefert, mit Platinchlorid vermischt, einen lichtgelben schuppigen Niederschlag, der ein seidenartiges Aussehen hat, sich in siedendem Wasser zu einem gelben Oel auflöst und durch die Formel

$$\left[\left.\begin{matrix}(C_2S_2)''\\ H(C_4H_5)_2\\ (C_4H_5)(C_6H_5)\end{matrix}\right\}NP\right]Cl, PtCl_2$$

dargestellt wird.

Die in den vorangehenden Seiten beschriebene Allylbase hat die Zusammensetzung des Triäthylallylphosphoniumsulfocyanids:

$$\left.\begin{matrix}(C_2S_2)''\\ (C_4H_5)_2\\ (C_4H_5)(C_6H_5)\end{matrix}\right\}NP = \left.\begin{matrix}C_2N\\ [(C_4H_5)_3(C_6H_5)P]\end{matrix}\right\}S_2$$

Allyljodid wirkt mit der grössten Energie auf Triäthylphosphin ein. Das feste Product der Reaction, aus Alkohol umkrystallisirt, liefert glänzende Nadeln von Triäthylallylphosphoniumjodid, welche nach der Analyse

$$[(C_4H_5)_3(C_6H_5)P]J$$

enthalten.

Behandlung mit Silberchlorid und Silberoxyd liefert das entsprechende Chlorid und Hydrat. Sie gleichen in jeder Beziehung den Teträthylphosphoniumverbindungen. Das Chlorid giebt mit Platinchlorid ein leicht krystallisirbares oktaëdrisches Platinsalz.

Das Triäthylallylphosphoniumhydrat bildet mit Rhodanwasserstoffsäure ein schwer krystallisirbares Salz, das leicht löslich in Wasser ist und unterscheidet sich, wie es erwartet werden konnte, gänzlich von der Allylbase, welche dieselbe Zusammensetzung hat.

Verhalten von Triäthylphosphin zu Aethyl- und Aethylen-Sulfocyanür. Ich habe vergeblich versucht, durch die Wirkung von Triäthylphosphin auf Methyl-, Aethyl- und Amyl-Sulfocyanür Harnstoffverbindungen zu erzeugen, die den

Allyl- und Phenylkörpern analog sind. Es ist wahr, dass diese Substanzen auf Triäthylphosphin selbst bei gewöhnlichen Temperaturen einwirken. Bei dem Methylsulfocyanat ist die Einwirkung in der That sehr lebhaft, doch glückte es mir nicht, bestimmte Verbindungen zu erlangen. Aethylsulfocyanat blieb Monate lang mit Triäthylphosphin in Berührung, ohne irgend eine krystallinische Verbindung abzuscheiden. Durch diese Eigenschaften und besonders im Verhalten zu Ammoniak unterscheiden sich die Aethylsulfocyanverbindungen und ihre Homologen von denen des Allyl und Phenyl. Wenn eine Mischung von Triäthylphosphin und eins der oben erwähnten Sulfocyanate einige Stunden in einer verschlossenen Röhre bei 100° erhitzt wird, so setzt sich eine reichliche Menge Krystalle von Triäthylphosphinsulfid aus der Flüssigkeit ab. Diese Krystalle sind von einer braunen zähen Substanz umgeben, bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, leicht löslich mit grüner Farbe in Alkohol. Um aus diesem Gemenge das complementäre Product der Reaction zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, um das Sulfid abzusondern, mit einem Ueberschuss von Salzsäure verdunstet und der Rückstand wieder in Wasser aufgelöst, wobei eine Quantität der braunen Verunreinigungen zurückblieb. Die filtrirte Lösung gab mit Goldchlorid einen braungelben Niederschlag, der durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Wiederfällen des abgesonderten Chlorids durch Goldchlorid schliesslich die Kennzeichen des reinen Goldsalzes von Triäthylphosphonium erkennen liess, welches durch die Analyse bewiesen wurde. Das schöne orangegelbe Platinsalz wurde ebenfalls analysirt.

Die Wirkung des Aethylsulfocyanats auf Triäthylphosphin kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2[(C_4H_5)_3P] + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = (C_4H_5)_3PS_2 + \\ + \left.\begin{matrix}[(C_4H_5)_4P]\\H\end{matrix}\right\}O_2 + HC_2N.$$

Ich bin nicht im Stande gewesen, direct die Blausäure, welche in dieser Gleichung figurirt, nachzuweisen, aber diese Säure erscheint unverkennbar in ihren Zersetzungs-

producten. Die braune Substanz, welche das Triäthylphosphinsulfid und das Teträthylphosphoniumhydrat begleitet, ist reich an Stickstoff: eine Zeit lang mit Salzsäure gekocht, liefert sie eine reichliche Menge Salmiak.

Ich habe ebenso das Verhatten von Aethylendisulfocyanür zu Triäthylphosphin geprüft. Die Reaction findet energisch bei gewöhnlichen Temperaturen statt. Wenn Triäthylphosphin in eine concentrirte alkoholische Lösung von Aethylensulfocyanür gebracht wird, erstarrt die Flüssigkeit zu einer verwitternden krystallinischen Masse von Triäthylphosphinsulfid. Es verdient erwähnt zu werden, dass dieselbe Zersetzung auch dann stattfindet, wenn man die Substanzen in Gegenwart wasserfreien Aethers auf einander wirken lässt. Die Verwandlung, welche das Aethylensulfocyanat unter dem Einflusse von Triäthylphosphin erleidet, ist ganz analog der Veränderung der Aethylverbindung, wenn sie demselben Agens unterworfen wird. An Stelle eines Derivates von Teträthylphosphonium erzeugt das Aethylensulfocyanat das Cyanid eines zweiatomigen von Aethylenhexäthyldiphosphonium:

$$\left.\begin{matrix}(C_2N)_2\\(C_4H_4)''\end{matrix}\right\}S_4 + 4[(C_4H_5)_3P] =$$

Aethylensulfocyanat. Triäthylphosphin.

$$= 2[(C_4H_5)_3PS_2] + \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]C_4N_2.$$

Triäthylphosphinsulfid. Aethylenhexäthyldiphosphoniumdicyanid.

In Folge der niedrigen Temperatur, bei welcher die Reaction beendet ist, wird die Blausäure in diesem Falle nicht verändert und kann leicht durch die gewöhnlichen Reagentien erkannt werden. Das Diphosphonium, welches gleichzeitig gebildet wird, wurde als Platinsalz nachgewiesen, genau auf dieselbe Weise als das Teträthylphosphonium in dem vorher erwähnten Process. Das Product der Reaction, so weit als möglich von dem Sulfid durch wiederholte Verdunstung und schliesslich durch Behandlung mit Aether befreit, wurde durch Platinchlorid niedergeschlagen. Das braune Platinsalz wurde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff gereinigt und wieder niedergeschlagen. Wie-

derholentlich auf diese Art behandelt nahm es den Charakter einer reinen Verbindung an, welche bei der Analyse Zahlen gab ganz nahe mit der Formel:

$$\left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2, 2.PtCl_2$$

stimmend.

Da ich einen detailirten Bericht über die Diphosphoniumverbindungen in einer der folgenden Abtheilungen dieser Arbeit zu geben haben werde, brauche ich gegenwärtig nicht in weitere Einzelnheiten in Betreff dieser Reaction einzugehen. Am Schlusse dieses Paragraphen mögen einige Bemerkungen über das Verhalten von Triäthylphosphoniumsulfocyanat unter dem Einflusse der Wärme ihren Platz finden. Man verschafft sich dieses Salz leicht durch Auflösung von Triäthylphosphin in Rhodanwasserstoffsäure. Der Wirkung der Wärme ausgesetzt wird es zum Theil ohne Zersetzung verflüchtigt: der grössere Theil indessen wird zersetzt, indem Sulfid und Disulfid der Triäthylphosphinschwefelkohlenstoffverbindungen mit freiem Schwefelkohlenstoff unter den flüchtigen Producten der Reaction erscheinen, während eine braune, schlecht bestimmte Substanz in der Retorte zurückbleibt, die bei der Behandlung mit Alkali eine beträchtliche Menge Ammoniak liefert. Ich habe diese Veränderung nicht im Einzelnen untersucht, aber es fällt in die Augen, dass eines der directen Producte der Reaction Ammoniumsulfocyanat ist, dessen weitere Zersetzung das Auftreten des Schwefelkohlenstoffs wie auch der anderen beobachteten Producte erklärt. Der Rückstand muss natürlich die veränderten Verbindungen enthalten, die durch die Wirkung der Wärme auf Ammoniumsulfocyanat entstehen.

Verhalten der Arsine und Stibine zu den Phenyl- und Allylsulfocyanaten. Die Leichtigkeit, mit der die Harnstoffverbindungen, welche Phosphor und Stickstoff enthalten, gebildet werden, veranlasste mich, die Darstellung analoger Verbindungen, die an Stelle des Phosphors Arsen oder Antimon enthalten, zu versuchen. Ich behandelte desshalb Phenylsulfocyan und Senföl successive mit Triäthylarsin und und Triäthylstibin, zuerst bei gewöhnlichen und dann bei

allmählich sich steigernden Temperaturen in zugeschmolzenen Röhren. Aber nicht einer von diesen Versuchen führte zu dem erwarteten Resultat. Die Arsine und die Stibine unterscheiden sich in der That in ihrem chemischen Charakter weit mehr von dem Ammoniak als die Phosphine. Ihre Unfähigkeit, mit Säuren salzähnliche Verbindungen zu liefern, ist allein hinreichend, die Bildung von arsen- und antimonhaltigen Harnstoffen etwas unwahrscheinlich zu machen. Wenn Mischungen von Triäthylarsin mit Phenylsulfocyan einerseits und Allylsulfocyan andererseits einige Zeit bei gewöhnlichen Temperaturen stehen gelassen wurden, fand man, dass die Flüssigkeit in beiden Fällen mit einer geringen Quantität schöner nadelförmiger Krystalle durchsetzt war. Die Krystalle aus beiden Mischungen waren dieselben; sie wurden leicht als identisch erkannt mit den schönen Nadeln, die allmählich im Triäthylphosphin sich bilden, wenn es mit der atmosphärischen Luft in Berührung gelassen wird.

Verhalten von Triäthylphosphin zu Cyanaten. Die Bildung von geschwefelten Harnstoffen, die Phosphor und Stickstoff enthalten, veranlasste mich zu untersuchen, ob die entsprechenden Sauerstoffverbindungen eben so gebildet werden.

Wenn cyansaures Phenyl mit der Phosphorbase gemischt wird, so erfolgt grosse Wärmeentwickelung, die eine bemerkenswerthe chemische Reaction anzeigt. Die Mischung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse glänzender Krystalle, die unlöslich in Wasser sind, fast unlöslich in Aether und schwer löslich selbst in siedendem Alkohol. Durch Umkrystallisation aus dem letzteren Lösungsmittel wird der neue Körper leicht rein erlangt. Die weitere Prüfung der resultirenden Krystalle bewies indessen, dass sie keineswegs die Harnstoffverbindung darstellten, mit deren Erforschung ich mich beschäftigte. Aus der Analyse, die ich in Verbindung mit anderen Untersuchungen zu geben gedenke, erhellte es, dass die Krystalle noch die Zusammensetzung des Phenylcyanats besassen, dass sie in der That cyanursaures Phenyl waren. Das Triäthylphosphin scheint in diesem Falle nur eine neue Molekulardispo-

ion der Elemente im Phenylcyanat herbeizuführen. Der enthümliche Charakter dieser Umbildung kann am önsten wahrgenommen werden, wenn man einen Glas-ɔ, der mit Triäthylphosphin befeuchtet ist, in eine be-ɔhtliche Menge Phenylsulfocyanat hineintaucht. Die ssigkeit wird unmittelbar darauf heiss und erstarrt nach gen Secunden zu einer glänzenden krystallinischen Masse Cyanurats.

Aehnliche Resultate wurden bei der Wirkung der ɔsphorbase auf Aethylcyanat erlangt. Die beiden Körper nen ohne Entstehen von Hitze gemischt werden und Mischung erstarrt nicht; aber die Umwandlung wird d durch die Verminderung des penetranten Geruches Cyanats angezeigt. Wenn, sobald der Geruch ver-wunden ist, die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure mischt wird, welche die freie Phosphorbase entfernt, so tarrt das Oel, welches auf der Oberfläche schwimmt, nell zu einer festen krystallinischen Masse, welche aus dendem Wasser umkrystallisirt, alle Eigenschaften des thylcyanurats zeigt. — Wenn ein Strom Cyansäure durch iäthylphosphin geleitet wird, verschwindet der Geruch r Säure, während die Phosphorbase trübe wird und ein isser Niederschlag von Cyanursäure scheidet sich aus. Verbindung mit diesen Versuchen hatte ich Gelegenheit, ch zu überzeugen, dass Cyansäuregas und Phosphor-sserstoff nicht auf einander wirken, wenigstens nicht bei wöhnlichen Temperaturen. — Ich war neugierig, darüber wissheit zu erlangen, ob die eigenthümliche Wirkung r Phosphorbase auf die Cyanate sich ebenso auf die Cya-le ausdehnt. Ich fand indessen, dass Methylcyanid (Ace-itril) oder Phenylcyanid (Benzonitril) Tage lang mit der osphorbase in Berührung gelassen werden können bei mperaturen, die bei 100—150° variiren, ohne dass die ringste Veränderung eintritt. Wären diese Substanzen ter den eben erwähnten Umständen, wie die Cyanate wandelt worden, so konnte ihre Umwandlung in Methyl-d Phenylverbindungen, dem Cyanäthin entsprechend, er-rtet werden.

Versuche in der Methylreihe. Die Einsicht, die ich in Bezug auf Phosphorverbindungen gesammelt habe, ist beinahe ausschliesslich durch das Studium von Triäthylphosphin erlangt worden. Nur in Ausnahmefällen habe ich in der Methylreihe gearbeitet. Trimethylphosphin ist wegen seiner Flüchtigkeit weit weniger leicht darzustellen, als die Aethylverbindung und besonders weit schwieriger aufzubewahren. Dieser Körper oxydirt sich mit solcher Schnelligkeit, dass er aus der Hand des Operirenden während der Manipulation verschwindet. Sein Geruch ist überdiess für irgend eine längere Zeit unerträglich.

Nichtsdestoweniger habe ich einige Experimente mit der Methylverbindung gemacht, von denen ein kurzer Abriss den Schluss dieses Aufsatzes bilden mag.

Die Phosphorderivate der Methylreihe zeigen die vollkommenste Analogie mit den entsprechenden Aethylverbindungen.

Trimethylphosphinoxyd erzeugt mit Zinkjodid, Platinchlorid und mit Goldchlorid die Homologen der mehreren Verbindungen, die aus dem Triäthylphosphinoxyd erlangt werden.

Wenn Trimethylphosphin entweder rein oder in Alkohol und Aether aufgelöst der Wirkung des Schwefelkohlenstoffs unterworfen wird, wiederholen sich alle Erscheinungen, die ich ausführlicher bei der Beschreibung der entsprechenden Aethylbase erwähnt habe. Die rothen Krystalle, die gebildet werden, sind etwas blasser, flüchtiger und viel leichter zersetzbar. Die Schwefelkohlenstoffverbindungen der Methyl- und Aethylreihe zeigen in ihren Eigenschaften dieselbe Beziehung, die zwischen den Sulfiden der beiden Reihen herrscht.

Die Formel: $C_8H_9PS_2 = (C_2H_3)_3PC_2S_4$ wurde durch die Analyse festgestellt.

Die rothen Krystalle werden mit der grössten Leichtigkeit in Trimethylphosphinsulfid umgewandelt. In der Hoffnung, schöne Krystalle darzustellen, ähnlich denen der Aethylverbindung, wurde eine Lösung der rothen Krystalle in warmem Aether in einem grossen offenen Cylinder er-

kalten gelassen. Als die Lösung nächsten Morgen geprüft wurde, war sie farblos geworden und liess bei freiwilliger Verdunstung die schönen Krystalle der Sulfoverbindung zurück. Phenyl- und Allylsulfocyanat verbinden sich leicht mit Trimethylphosphin. Die Reaction ist sogar kräftiger als mit der Aethylbase. Der Harnstoffkörper, den Trimethyplhospin mit Phenylsulfocyanat erzeugt, ist eine Flüssigkeit, die ich nicht in festem Zustande habe erlangen können. Direct aus den Constituanten dargestellt oder aus einem seiner krystallinischen Salze ausgeschieden bildet er eine etwas gefärbte, ölartige Flüssigkeit, löslich in Wasser schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Auf Zusatz concentrirter Salzsäure zu dem Oel, erstarrt es allmählich zu einer krystallinischen Masse schwefelgelber, schöner, haarähnlicher Nadeln, die sowohl aus Wasser wie auch aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Ich habe die Zusammensetzung dieses phosphorhaltigen Harnstoffs durch eine Chlorbestimmung ermittelt, in dem Chlorid war

$$C_{20}H_{15}NPS_2Cl = \left[\left.\begin{matrix}(C_2S_2)'' \\ H(C_2H_3)_2 \\ (C_2H_3)(C_{12}H_5)\end{matrix}\right\} NP\right] Cl.$$

Die braune Flüssigkeit, welche mit beträchtlicher Entwickelung von Wärme gebildet wird, wenn Trimethylphosphin in Berührung mit Senföl gebracht wird, setzt allmählich gutgeformte durchsichtige farblose Prismen ab, deren Verhalten dem der entsprechenden Aethylverbindung gleicht. Die Krystalle wurden nicht analysirt, aber zweifellos waren sie der methylhaltige Phosphorharnstoff der Allylreihe.

Phosphorwasserstoff ist ohne Wirkung auf Phenyl- und Allylsulfocyanat.

XVII.
Ueber einige Xanthinsäureverbindungen.

Von

H. Hlasiwetz.

(Aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. 45. Bd.)

Die Xanthinsäure hat die Fähigkeit, mit einigen Metallen ausgezeichnet schöne krystallisirte Verbindungen einzugehen. Man erhält sie durch Zersetzung xanthinsaurer Alkalien mit den Chloriden der betreffenden Metalle bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelkohlenstoff, in dem sie alle löslich sind, und aus welchem Lösungsmittel sie beim freiwilligen Verdunsten anschiessen.

Sie charakterisiren die Xanthinsäure so wesentlich, dass ich um desswillen Veranlassung nehme, sie kurz zu beschreiben.

Zur Darstellung eignet sich am besten eine Lösung von Natriumalkoholat in viel Schwefelkohlenstoff.

Feste Chloride, wie die des Chroms, Nickels, Kobalts, Eisens, Wismuths, Quecksilbers werden mit einer solchen bis zur Vollendung der Reaction bei vorgelegter Condensationsvorrichtung gekocht.

Die flüssigen Chloride des Zinns, Arsens, Antimons lässt man, etwa mit dem dreifachen Schwefelkohlenstoff verdünnt, durch einen Tropfapparat einfliessen. — Bei den letzteren verläuft die Reaction oft sehr stürmisch und muss durch Abkühlung des Gefässes gemässigt werden.

Das ausgeschiedene Kochsalz, welches namentlich bei den letztgenannten Chloriden so fein suspendirt ist, dass es fast gallertartig erscheint, wird durch feine Leinwand abgepresst, die Flüssigkeit der Verdunstung überlassen, die erhaltene Krystallmasse neuerdings mit warmem Schwefelkohlenstoff behandelt, filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt.

Ein nochmaliges Umkrystallisiren liefert die Verbindungen ganz rein, die zuletzt, um Spuren haftender Mutterlauge zu entfernen, noch schnell mit kaltem Aether abgewaschen wurden.

Ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist verschieden gross. Die des Arsens, Antimons, Eisens, lösen sich schon in der Kälte beträchtlich, jene des Nickels, Kobalts, Chroms beim Erwärmen; längeres Kochen bedürfen die Verbindungen des Zinns und Quecksilbers, und diese krystallisiren am schnellsten.

Sie lösen sich auch in Aether und absolutem Alkohol; die letzteren Lösungen zersetzen sich aber meistens sehr bald.

Die Analysen sind von den Herren Dr. v. Gilm und P. Mössmer ausgeführt. Die Schwefelbestimmungen wurden nach dem Verfahren von Carius gemacht; die Bestimmung der Metalle geschah nach den gewöhnlichen Methoden, nachdem durch Erhitzen der Substanz mit Salpetersäure oder Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° eine völlige Zersetzung erzielt war. Bei einigen genügt es, sie für sich oder im Wasserstoffstrom zu glühen, Operationen, die, um durch das Spritzen während des Schmelzens keinen Verlust zu erleiden, in Kugelröhren vorgenommen wurden.

Bei den Verbrennungen wurden die in der letzten Zeit bei schwefelhaltigen Körpern gemachten Erfahrungen berücksichtigt.

Xanthinsaures Arsen.

Fast farblose, geruchlose, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösliche dicke, monoklinometrische Tafeln, die leicht ¼ Zoll Durchmesser und darüber erreichen.

Die Krystalle sind meistens einzeln, prächtig ausgebildete Individuen. Sie schmelzen leicht, erstarren krystallinisch, verbrennen mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In offenen Röhren erhitzt hinterbleibt Schwefelarsen.

Kalte Salzsäure ist ohne Wirkung. Beim Erwärmen damit schmilzt die Verbindung ohne sichtbare Veränderung.

glänzender gelber Krystalle, schwieriger in Schwefelk stoff löslich als die bisher beschriebenen Salze.

Die gefundene Formel $\left.\begin{matrix}CO \\ Sn C_2H_5\end{matrix}\right\} S_2$ zeigt, dass, beim Antimon, das angewandte Chlorid zu Chlorür cirt wurde.

0,355 Grm. Substanz gaben 0,259 Grm. Kohle und 0,089 Grm. Wasser.

0,350 Grm. Substanz gaben 0,920 Grm. schwefel Baryt.

0,301 Grm. Substanz gaben 0,124 Grm. Zinnox

			Berechnet.	Gefunden.
C	3	36	20,11	19,89
H	5	5	2,79	2,78
S	2	64	35,75	36,02
Sn		58	32,40	32,28
O		16	8,95	—
		179	100,00	

Xanthinsaures Quecksilber.

Zeise erhielt dieses Salz durch Fällung der gen Lösung des xanthinsauren Kali mit Chlor- oder quecksilber als weissen sandigen Niederschlag, der analysirt wurde. — In der Weise wie die vorigen V dungen mittelst Sublimat und xanthinsaurem Alkali b genwart von Schwefelkohlenstoff dargestellt, ersche atlasglänzend, schuppig, krystallinisch.

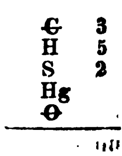
Es hat die Formel: $\left.\begin{matrix}CO \\ Hg(C_2H_5)\end{matrix}\right\} S_2$.

0,305 Grm. Substanz gaben 0,1772 Grm. Kohle und 0,0712 Grm. Wasser.

0,205 Grm. Subs [redacted]



Baryt.



C	3
H	5
S	2
Hg	
O	

Xanthinsaures Eisen.

Die Zersetzung von sublimirtem Eisenchlorid, welches in eine Lösung von Natriumalkoholat in Schwefelkohlenstoff eingetragen wird, erfolgt schnell unter intensiver Färbung der Flüssigkeit, die endlich ganz undurchsichtig braunschwarz wird. Als neue Chloridmengen nicht mehr erheblich reagirten, wurde abfiltrirt, mit warmem Schwefelkohlenstoff nachgewaschen, nach dem Verdunsten wieder in Schwefelkohlenstoff gelöst und umkrystallisirt.

Die Verbindung übertrifft an äusserer Schönheit und Krystallisationsfähigkeit fast alle anderen. Die Krystalle sind nur selten verwachsen, meistens äusserst regelmässig ausgebildete Individuen des monoklinometrischen Systems, mehr als erbsengross, schwarz und glänzend.

Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff ist dunkelbraunschwarz; sie tingiren noch in kleinsten Mengen sehr stark.

Beim längeren Aufbewahren zersetzen sie sich etwas; an den Kanten scheidet sich Eisenoxyd aus. Salpetersäure zersetzt sie leicht, kalte Salzsäure erst nach einiger Zeit, heisse sogleich.

Sie entsprechen der Formel: $\left.\begin{matrix}3\text{CO}\\ Fe_2.3(C_2H_5)\end{matrix}\right\}S_6.$

0,352 Grm. Substanz gaben 0,334 Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

0,332 Grm. Substanz gaben 0,111 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,520 Grm. Substanz gaben 0,100 Grm. Eisenoxyd.

			Berechnet.	Gefunden.
C	9	108	25,77	25,87
H	15	15	3,58	3,85
S	6	192	45,82	45,85
Fe	2	56	13,36	13,46
O	3	48	11,47	—
		419	100,00	

Xanthinsaures Chrom.

Das violette Chromchlorid zersetzt sich mit xan
saurem Alkal   ver als das Eisenchlorid. Die
setzung wird   n zu Ende geführt; die Fl
keit ist dann

Die Verbindung krystallisirt gut, die Krystalle, wenn gleich viel kleiner als die der Eisenverbindung, sind dunkelblau und glänzend und geben mit Schwefelkohlenstoff eine prächtig violblaue Lösung.

Ihre Zusammensetzung entspricht dem Eisensalz:

$$\left.\begin{matrix}3\mathrm{CO} \\ \mathrm{Cr_2 . 3(C_2H_5)}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_6}.$$

0,302 Grm. Substanz gaben 0,283 Grm. Kohlensäure und 0,1095 Grm. Wasser.

0,3155 Grm. Substanz gaben 1,0661 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3658 Grm. Substanz gaben 0,067 Grm. Chromoxyd.

			Berechnet.	Gefunden.
C	9	108	25,99	25,55
H	15	15	3,61	4,02
S	6	192	46,22	46,37
Cr	2	52,4	2,61	12,85
O	3	48	11,57	—
		415,4	100,00	

Xanthinsaures Kobalt.

Die Flüssigkeit von der Zersetzung des trocknen Kobaltchlorürs mit xanthinsaurem Natron und Schwefelkohlenstoff ist schwarzgrün und liefert wohlausgebildete, ziemlich grosse Krystalle von schwarzer Farbe, die sich in Schwefelkohlenstoff mit dunkelgrasgrüner Farbe lösen.

Die Analyse gab für die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO} \\ \mathrm{Co(C_2H_5)}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}$ nur annähernde Zahlen; das angewandte Chlorür war nicht ganz rein gewesen.

0,328 Grm. Substanz gaben 0,304 Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,980 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4974 Grm. Substanz gaben 0,100 Grm. Kobalt.

			Berechnet.	Gefunden.
C	3	36	23,84	25,30
H	5	5	3,31	3,58
S	2	64	42,38	44,70
Co		30	19,87	20,10
O		16	16,60	—
		151	100,00	

Xanthinsaures Nickel.

Aus sublimirtem Nickelchlorid so dargestellt wie die
rigen. Die Zersetzung wird kochend beendigt. Die
rbe der Flüssigkeit ist dunkelgrüngelb, die anschiessen-
n Krystalle sind oft ½ Zoll lange monoklinometrische
hwarze, stark glänzende, sehr schön ausgebildete Tafeln,
anchem schwarzen Glimmer ähnlich. Ihre Lösung in
hwefelkohlenstoff ist intensiv grüngelb. Sie lösen sich
ich in Aether und können ohne Zersetzung daraus um-
ystallisirt werden.

Ihre Formel ist: $\left.\begin{matrix}\text{CO}\\ \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)\end{matrix}\right\}S_2$.

0,3679 Grm. Substanz gaben 0,3278 Grm. Kohlensäure
nd 0,1214 Grm. Wasser.

0,319 Grm. Substanz gaben 0,0797 Grm. Nickeloxydul.

0,308 Grm. Substanz gaben 0,970 Grm. schwefelsauren
aryt.

			Berechnet.	Gefunden.
C	3	36	24,00	24,30
H	5	5	3,33	3,66
S	2	64	42,66	43,19
Ni		29	19,33	19,57
O		16	10,68	-
		150	100,00	

Eine krystallisirte Manganverbindung wurde nicht er-
lten. Die aus der Reaction hervorgehende röthlichbraune
hwefelkohlenstofflösung trocknete zu einer amorphen
asse ein.

Mit den Chloriden des Phosphors ferner verlief die
ersetzung unter Bildung der betreffenden Phosphorsäuren.

Es wurde endlich versucht aus Jodstickstoff eine den
rsen- und Antimonverbindungen entsprechende Stickstoff-
rbindung $\left.\begin{matrix}3\text{CO}\\ \text{N}.3(\text{C}_2\text{H}_5)\end{matrix}\right\}S_6$ zu erzielen, allein die Umsetzung,
e von einer Ammoniakentwickelung begleitet ist, lieferte
s bisulfokohlensaure Aethylpersulfuret oder Aethylbioxysul-
carbonat von Debus = $C_6H_{10}O_2S_4$, dasselbe Product
so, welches mit freiem Jod und xanthinsauren Alkalien
halten wird.

Die physikalischen Charaktere der Verbindung waren ganz übereinstimmend, und die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

0,2939 Grm. Substanz gaben 0,320 Grm. Kohlensäure und 0,120 Grm. Wasser.

0,2689 Grm. Substanz gaben 1,0319 Grm. schwefel-Baryt.

		Berechnet.	Gefunden.
C	6	29,8	29,7
H	10	4,2	4,5
S	4	52,9	52,5
O	2	13,2	—
		100,0	

Bezüglich der Schreibweise der abgehandelten Verbindungen bedarf es kaum der Bemerkung, dass, wenn man einen Unterschied macht zwischen Fe = 28 und fe = 18,6 oder $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}_3$ = $\mathrm{fé}_3$ u. s. w., dieser nothwendig auch auf $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{As}}$ = $\mathrm{ás}_3$, Sb = $\overset{\prime}{\mathrm{s}}\mathrm{b}_3$, Bi = $\overset{\prime}{\mathrm{b}}\mathrm{i}_3$, ausgedehnt werden müsse.

Nach dieser Auffassungsweise werden die untersuchten Verbindungen ausgedrückt sein durch die Formeln:

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{ás}.\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}.$

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \overset{\prime}{\mathrm{s}}\mathrm{b}.\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}.$

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \overset{\prime}{\mathrm{b}}\mathrm{i}.\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}.$

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{fé}.\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}.$

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{cr}.\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}.$

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{Co}.\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}.$

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{Ni}.\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}.$

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{Sn}.\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}.$

$\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{Hg}.\mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S_2}.$

XVIII.

Einwirkung des Chloressigäthers auf Triäthylamin und Triäthylphosphin.

Wenn sorgfältig getrocknetes *Triäthylamin* und Chloressigäther in zugeschmolzener Glasröhre einig Stunden auf 100^0 erhitzt werden, so findet man nach A. W. Hofmann (*Proceed. of the Roy. Soc. XI. No.* 48. *p.* 526) in der abge-

kühlten Röhre einige Krystalle von Triäthylammoniumchlorid und aus der geöffneten Röhre entweicht ein Gas, welches mit grün gesäumter Flamme verbrennt. Das Hauptproduct der Einwirkung ist ein Ammoniumchlorid folgender Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ (C_4H_2)(C_4H_5)O_4 \end{matrix}\right\} NCl.$$

Es haben sich also bei diesem Process die Elemente von 1 Atom Triäthylamin und 1 Atom Chloressigäther direct vereinigt, um die neue Substanz zu bilden.

Setzt man zu der wässrigen Lösung Platinchlorid, so scheidet sich ein schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag aus, der durch einige Umkrystallisationen, bei denen das leichtlösliche Triäthylammonplatinchlorid in der Mutterlauge bleibt, völlig rein in glänzenden, schön ausgebildeten rhombischen Krystallen:

$$C_{20}H_{22}NO_4PtCl_3 = (C_4H_5)_3\left(\begin{matrix} C_4H_2O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right)NCl + PtCl_2,$$

erhalten wird. Aus diesen lässt sich leicht das Chlorid in langen Nadeln gewinnen, wenn man nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff das Filtrat im Vacuo verdampft. Die in Wasser und Alkohol ausnehmend leicht löslichen Krystalle lassen sich besser aus Alkohol umkrystallisiren.

Die entsprechende Goldverbindung,

$$(C_4H_5)_3\left(\begin{matrix} C_4H_2O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right)NCl + AuCl_3,$$

krystallisirt in Nadeln, die bei 100⁰ schmelzen.

Die in diesen Salzen enthaltene Base lässt sich nicht isoliren. Behandelt man ihr Chlorid mit Silberoxyd, so entsteht neben Chlorsilber eine Lösung, die verdampft eine strahlig krystallinische Substanz giebt, welche, obwohl von neutraler Reaction, doch mit Chlor- und Jodwasserstoff gut charakterisirte Salze liefert. Die Flüssigkeit enthält überdiess Alkohol als Zersetzungsproduct. Aus der strahlig krystallinischen Substanz lassen sich schön krystallisirte Nitrate und Jodide, so wie Platin- und Goldsalze darstellen, und deren Analyse thut dar, dass die darin enthaltene neue Base 1 At. Aethyl weniger und statt dessen 1 At. Wasser-

stoff enthält. Die zuerst erwähnte Base ist also eine teträthylirte, die letztgenannte eine triäthylirte.

Das Platinsalz der triäthylirten Base erhält man leicht, wenn letztere in Salzsäure gelöst und Platinchlorid hinzugefügt wird, als krystallinischen Niederschlag. Aus heissem Wasser krystallisirt es sich ohne Zersetzung um, und bildet schöne rhombische Prismen, $(C_4H_5)_3\left(\begin{matrix}C_4H_2O_4\\H\end{matrix}\right)NCl + PtCl_2$.

Das Goldsalz, $(C_4H_5)_3\left(\begin{matrix}C_4H_2O_4\\H\end{matrix}\right)NCl + AuCl_3$, stellt Nadeln dar, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser sich lösen, indem sie darin schmelzen.

Das *salpetersaure Salz*, $(C_4H_5)_3\left(\begin{matrix}C_4H_2O_4\\H\end{matrix}\right)NO\ddot{N}$, erhält man durch Abdampfen der Lösung zur Trockne, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Zusatz von Aether in glänzenden Nadeln, die sehr leicht in Wasser sich lösen.

Das *Jodid*, welches ziemlich gut ausgebildete Krystalle darstellt, hat die eigenthümliche Zusammensetzung:

$$C_{32}H_{35}N_2O_8J = (C_4H_5)_3\left(\begin{matrix}C_4H_2O_4\\H\end{matrix}\right)NJ, C_{16}H_{17}NO_4.$$

Die Einwirkung des Silberoxyds auf das Chlorid der zuerst erwähnten Base ist also diese:

$$\left[(C_4H_5)_3\left(\begin{matrix}C_4H_2O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right)N\right]Cl + \dot{A}g + 3\dot{H} = (C_4H_5)_3\left(\begin{matrix}C_4H_2O_4\\H\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O_2$$
$$+ C_4H_6O_2 + AgCl.$$

Die krystallinische Substanz aber, welche beim Abdampfen hinterbleibt, hat wahrscheinlich 2 Atome Wasser weniger in ihrer Zusammensetzung und besteht aus: $C_{16}H_{17}NO_4 = (C_4H_5)_3(C_4H_2O_4)N$, als welche sie sich mit dem Jodid vereinigt. In dieser Beziehung bietet die Base Aehnlichkeit mit dem Glykokoll dar, welches ebenfalls mit Salzsäure eine solche basische Verbindung liefert, $(C_4H_6NO_4)Cl + C_4H_5NO_4$.

Diese triäthylirte Base zeichnet sich durch ihre merkwürdige Beständigkeit aus: man kann sie mit stärkster Kalilauge oder mit rauchender Salpetersäure Stunden lang unverändert kochen; man kann ihre salpetersaure Lösung mit salpetriger Säure behandeln, ohne dass sie sich verän-

rt. Erhitzt man sie aber, so zerlegt sie sich vollständig, ıe stark alkalische Flüssigkeit destillirt über und eine hlige Masse hinterbleibt. Das höchst flüchtige alkalische ›stillat scheint nicht Triäthylamin zu sein.

Triäthylphosphin verbindet sich mit dem Chloressigäther ter Wärmeentwickelung und es entsteht eine braune üssigkeit, welche nach Entfernung des überschüssigen ıloressigäthers durch Destillation bei Zusatz von Platinlorid ein schön krystallisirtes Platinsalz von der Zusammensetzung: $(C_4H_5)_3\left(\begin{matrix}C_4H_2O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right)PCl + PtCl_2$.

Das Chlorid, mit Silberoxyd zersetzt, verändert sich ›en so wie die obige Stickstoffverbindung unter Bildung n Alkohol, und es entsteht eine neue ganz analoge trihylirte Phosphorbase, die man als das phosphorhaltige ykokoll mit 3 At. Aethyl an Stelle 3 At. Wasserstoffs ›trachten kann: $C_4H_2(C_4H_5)_3PO_4$. Die wässrige Lösung, ı Vacuo verdampft, liefert eine strahlig krystallinische asse, deren gut krystallisirtes Platinsalz aus:

$$(C_4H_5)_3\left(\begin{matrix}C_4H_2O_4\\H\end{matrix}\right)PCl + PtCl_2$$

›steht.

Bemerkenswerther Weise hat auch das Jodid, welches ırch Zersetzung des Chlorids mittelst Silberoxyd, Lösen . Jodwasserstoffsäure, Abdampfen zur Trockne, Waschen it absolutem Alkohol und Umkrystallisiren daraus erhalten ird, die der Stickstoffbase analoge Zusammensetzung:

$$(C_4H_5)_3\left(\begin{matrix}C_4H_2O_4\\H\end{matrix}\right)PJ + C_{16}H_{17}PO_4.$$

Die aufgezählten Thatsachen veranlassen den Verf. zu m Schluss, dass die mit dem Chlor im Chloressigäther rbundenen Elementaratome $C_8H_7O_4$ wie ein zusammengesetztes Radical fungiren, welches 1 At. Wasserstoff ertzt. Darnach könnte der Chloressigäther als 1 Molekül hlorwasserstoff betrachtet werden, in welchem der Wasserff durch das obige Radical ersetzt sei. Dieses besteht ınerseits aber wiederum aus einem Substitut, in welchem ethyl an die Stelle von Wasserstoff getreten ist, nämlich s $C_4H_2(C_4H_5)O_4$. Es ist diess eine Art der Combination,

welche an Cahours' Beobachtungen über die Aether der Benzamin-, Toluyamin- und Cuminaminsäure erinnert, in denen das Aethylatom auch beliebig durch Wasserstoff oder Metalle vertretbar ist.

Die Constitution der durch die Einwirkung des Silberoxyds auf die ersten Salze gebildeten Verbindungen ist nicht so deutlich ersichtlich. Möglicherweise verhalten sich diese beiden Klassen zu einander wie die Amidäther zu den Amidsäuren. Sie können aber auch anders gedeutet werden. Diess ist jedenfalls durch den Versuch zu entscheiden.

XIX.
Ueber die aromatischen Diamine.

Bei seinen Untersuchungen über die Polyammoniake hat A. W. Hofmann auch die den aromatischen Monoaminen entsprechenden zweiatomigen Basen dargestellt, deren allgemeine Charaktere in dem Aethylendiamin hinlänglich vorgezeichnet waren (*Proceed. of the Royal Soc. XI. No.* 48. *p.* 518). Ueber ihre Existenz durfte man kaum eben so wenig Zweifel hegen, wie über ihre Dastellungsweise, und nichtsdestoweniger gelang es dem Verf. in Gemeinschaft mit Muspratt nicht, die dem Nitrobenzol entsprechende Verwandlung mit dem Binitrobenzol in das Diamin zu bewerkstelligen; vielmehr entdeckten beide damals das Nitrophenylamin anstatt des gewünschten Phenylendiamins.

Da nun aber das Nitrophenylamin das erste Reductionsproduct des Binitrobenzols war, so erschien es doch immer wahrscheinlich, dass durch verlängerte Reductionsbehandlung das Binitrobenzol endlich Phenylendiamin, $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2$, liefern müsse. Inzwischen führte die fortgesetzte Behandlung mit schwefligsauren Alkalien nicht zu dem gewünschten Ziel, und eben so wenig gelang Church und Perkin die Umwandlung auf anderem Wege. Dagegen bezeichnet

Zinin mit der Formel des Phenylendiamins einen Körper, den er durch Einwirkung des Schwefelammoniums auf Binitrobenzol erhielt und Semibenzidem nennt. Dass dieser Körper aber in seinen Eigenschaften weit entfernt ist von denen, welche man in dem wirklichen Phenylendiamin vermuthen muss, hat der Verf. schon vor einiger Zeit ausgesprochen (*Proc. Roy. Soc. X*, 495), und er ist jetzt noch derselben Meinung.

Das Phenylendiamin und die ihm homologen aromatischen Basen sind eben so charakteristische Substanzen als ihre verwandten Monoamine. Sie haben ausserordentliches Krystallisationsbestreben, sowohl für sich als in ihren Salzen, und letztere liefern oft messbare Krystalle.

Der Verf. erhielt einst von A. Oppenheim eine krystallisirte Base, welche als Nebenproduct in Ch. Collins Anilin-Fabrik in Paris gewonnen war. Diese bestand aus $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, war also Toluylendiamin. Die nahe Beziehung dieser Verbindung zu den Aethylenbasen führte den Verf. zu weiteren Untersuchungen, die er mit neuem Material von Collins auf einige Salze der Base ausdehnte.

Die Methode der Darstellung des Anilins in jener Fabrik giebt unzweifelhaften Aufschluss über die Entstehung des Toluylendiamins, und directe Versuche in dieser Richtung bestätigten die Annahme. Da jetzt das Anilin meistens durch Reduction des Nitrobenzols mit Essigsäure und Eisen bereitet wird, und das Benzol stets Toluol enthält, so entsteht aus letzterem Binitrotoluol und aus diesem die Diaminbase.

Auf dieselbe Weise nun liess sich auch das Binitrobenzol in das Phenylendiamin umwandeln. Im Nachfolgenden giebt der Verf. eine Beschreibung des Phenylen- und Toluylendiamins.

Das *Phenylendiamin*, frisch destillirt, bildet ein schwach gefärbtes schweres Oel, welches wie Anilin an der Atmosphäre sich bald braun färbt. Nach Tagen erstarrt die Base zu Krystallen, die mit Aether gewaschen weiss und hart werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 63°, der Siedepunkt nahe bei 280°. Es des-

tillirt unverändert, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, viel weniger in Aether, die Lösung reagirt alkalisch. Zufolge seiner Zusammensetzung, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, ist es eine zweisäurige Base.

Das *schwefelsaure Salz*, $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)\\H_6\end{matrix}\right\}N_2, S_2O_8$, krystallisirt sehr schön.

Das *Chlorid*, $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt gut aus Salzsäure. Das Doppelsalz mit Platinchlorid krystallisirt in glänzenden Nadeln, $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2 + 2.PtCl_2$.

Das *Bromid* und *Jodid* sondern sich sogleich als krystallinische Massen aus und lassen sich aus Wasser und noch schöner aus Alkohol krystallisirt erhalten.

Nicht weniger schön in der Form sind das salpetersaure und das oxalsaure Salz.

Durch fixe Alkalien werden die Phenylendiaminsalze sofort zersetzt, die Base sondert sich ölig ab und erstarrt allmählich. Auch Ammoniak zersetzt die Salze, aber im geringsten Ueberschuss angewendet, löst es die Base wieder auf und dann tritt schnell Braunfärbung und Umwandlung ein. Desshalb ist diese Base nicht durch Schwefelammonium darstellbar.

Das *Toluylendiamin*, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, löst sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction und krystallisirt daraus sehr schön oft in Zoll langen Nadeln. In Alkohol löst es sich auch, aber weniger in Aether. An der Luft färbt es sich gelblich und verliert diese Farbe nur durch Behandlung mit Kohle. In wässriger Lösung wird es an der Luft schnell braun.

Der Schmelzpunkt ist 99°, der Siedepunkt 280°, vorbehältlich weiterer genauerer Bestimmungen.

Das *schwefelsaure Salz*, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2S_2O_6$, bildet lange dünne Prismen, die geneigt sind, sich schön roth zu färben.

Das *salpetersaure Salz*, $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_6)\\ H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2\ddot{\ddot{N}}_2$, bildet lange in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln.

Das *Bromid*, $\left.\begin{matrix}C_{14}H\\ H_6\end{matrix}\right\}N_2Br_2$, krystallisirt in kurzen Prismen, die ebenfalls in Wasser und Alkohol sich lösen.

Das *Chlorid*, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\ H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, ist leichter löslich und krystallisirt schwieriger aus Wssser, aber leicht aus Salzsäure. Das Platindoppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\ H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2 + 2.PtCl_2$, welches ein wenig in Wasser sich löst, krystallisirt in goldigen Schuppen, die man mit Alkohol rein wäscht.

Die genannten Basen liefern eine erstaunlich grosse Menge von Derivaten mit Cyan, Chlorcyan, Acetyl- und Benzoylchlorid, den Jodiden der Alkoholradicale, Schwefelkohlenstoff u. s. w.

Ob man auch durch Einwirkung der salpetrigen Säure die entsprechenden Glykole wird darstellen können, z. B. aus dem Phenylendiamin den Phenylenalkohol, $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$, sucht der Verf. durch Experimente zu prüfen.

Die Behandlung mit Eisen und Essigsäure stellt auch die Darstellung der Triaminbasen in Aussicht und zwar nicht blos für solche Gruppen, für welche Trinitroverbindungen existiren, sondern auch für die niedriger nitrirten. Denn bekanntlich kann man die Nitrobasen noch amidiren und es lässt sich z. B. das Phenylendiamin eben so gut aus dem Nitranilin wie aus dem Nitrobenzol darstellen. Wenn man aus dem Binitranilin die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3$ gewinnen würde, so würde diese das erste aromatische Triamin sein.

XX.
Eine neue Reihe von Borverbindungen, Boräthyl und Bormethyl.

Die schon früher (siehe dies. Journ. LXXXVI, 127) gemachten kurzen Mittheilungen über das Boräthyl hat E. Frankland erweitert (*Proceed. of the Roy. Soc. XII, No.* 50 *p.* 123) und dazu die über das Bormethyl gefügt.

Das *Boräthyl* vereinigt sich mit *Ammoniak* unter heftiger Einwirkung. Das dabei entstehende Product $NH_3 + B(C_4H_5)_3$ ist eine ölartige Flüssigkeit von gewürzhaften Geruch und alkalischer Reaction, die ohne Zersetzung nur im Vacuo destillirt werden kann. An der Luft absorbirt das Boräthylammoniak kaum merklich Sauerstoff, durch Säuren (ausgenommen die Kohlensäure) wird es sofort zersetzt unter Freiwerden von Boräthyl.

Nach dem Verf. geht die Bildung des Boräthyls so vor sich, dass das Aethyl des Zinkäthyls den Sauerstoff in der Borsäure ersetze:

$$(C_4H_5O)_6\dddot{B}_2 + 6(ZnC_4H_5) = 2.[B(C_4H_5)_3] + 6(\dot{Zn}C_4H_5O)$$

während dagegen Kekulé die Annahme macht, dass im borsauren Aether die 3 Atome Aethyl schon fertig gebildet beim Bor verbleiben und das Zinkäthyl nur einfach den ganzen Sauerstoff an sich nehme. Diese Annahme ist nicht statthaft, wenn man die Einwirkung des Zinkäthyls auf die borsauren Aether ins Auge fasst. Denn bei diesen Process entstehen nicht Boräthyl und Zinkoxyd-Methyloxyd, sondern Bormethyl und Zinkoxyd-Aethyloxyd.

Bormethyl. Fügt man eine concentrirte ätherische Lösung von Zinkmethyl zu borsaurem Aether, so entwickelt sich ein sehr stechender Geruch und ein selbstentzündliches grün brennendes Gas, welches die Zusammensetzung $B(C_2H_3)_3$ hat. Die Bildung des Bormethyls findet demnach so statt:

$$(C_4H_5O)_6\dddot{B}_2 + 6(Zn(C_2H_3)) = 2(B(C_2H_3)_3) + 6(\dot{Zn}C_4H_5O)$$

Das Bormethyl ist ein farbloses Gas von unerträglich stechendem eigenthümlichen Geruch und 1,9314 spec. Gew.,

welches bei — 16° C. noch beständig ist, aber unter 3 Atmosphärendruck bei + 10° C. zu einer farblosen leicht beweglichen Flüssigkeit sich verdichtet. Es löst sich nur spärlich in Wasser, aber sehr reichlich in Alkohol und Aether. An der Luft entzündet es sich sogleich und brennt mit grüner stark russender Flamme, im Gemisch mit Sauerstoff oder Luft explodirt es mit grosser Gewalt. Aber sowohl Bormethyl wie Boräthyl erleiden an der Luft auch noch eine andere Art freiwilliger Verbrennung, wenn sie sehr langsam aus einem Glasrohre austreten. Dann brennen sie mit einer blauen, am Tageslicht unsichtbaren Flamme, in welche man ohne Beschwerde die Finger halten kann, und dann entwickeln sie auch den stechenden Geruch ihrer unvollständigen Oxyationsproducte.

Treten Blasen von Bormethyl durch Wasser in Chlorgas, so entzündet sich jede explosionsartig mit hellem Licht unter Ausscheidung von Kohle. Von Stickoxyd wird es eben so wenig angegriffen wie von Jod. Auch eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali wird durch dasselbe nur reducirt, wenn sie mit Schwefelsäure versetzt ist. Mit Säuren verbindet sich das Bormethyl ebenfalls nicht, dagegen wird es von fixen Alkalien, namentlich von Ammoniakflüssigkeit, höchst begierig aufgenommen.

Lässt man gleiche Volumina trockner Gase, Ammoniak und Bormethyl, zu einander treten, so verschwinden unter heftiger Wärmeentwicklung beide und es entsteht eine weisse krystallinische Verbindung, die auch bei Einleiten von Bormethyl in Ammoniakflüssigkeit sich bildet, auf letzterer als dünne Schicht schwimmend und im Vacuo erstarrend. Diese Verbindung, aus Aether umkrystallisirt, ist *Ammoniak-Bormethyl:* $NH_3 + B(C_2H_3)_3$. Es bildet baumartig verästelte, ätzend und bitter schmeckende Krystalle von eigenthümlichem Geruch und grosser Flüchtigkeit, schmelzend bei + 56° C und siedend bei 110° C. In einem Luft- oder Kohlensäurestrom sublimiren sie schon in gelinder Wärme. Ihre Dampfdichte ist = 1,253 d. h. es sind gleiche Volumina der Constituenten ohne Condensation verbunden. Diess ist eine gewöhnlich als anomal betrachtete Dampfdichte, aber der Verf. hat experimentell nicht nach-

bei einander, dass das Salz nicht wohl wasserfrei zu erhalten ist. Ein Oxalat mit mehr Säure konnte der Verf. nicht gewinnen.

Das *Acetat* ist vielleicht das schönste Salz des Rosanilins. Nicholson hat es in zollgrossen Krystallen (Oktaëdern. D. Red.) $C_{40}H_{19}N_3\dot{H}C_4H_2O_3$ erhalten, die sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen, aber nicht gut umkrystallisiren lassen. — Ihnen gleicht das *ameisensaure* Salz.

Das *chromsaure* Salz scheidet sich als ziegelrother Niederschlag aus, wenn chromsaure Kalilösung zu dem essigsauren Salz gesetzt wird. Beim Kochen mit Wasser wird der Niederschlag grün krystallinisch und fast völlig unlöslich.

Das *pikrinsaure* Salz

$$C_{52}H_{22}N_6O_{14} = C_{40}H_{19}N_3\dot{H}C_{12}H_2(NO_4)_3O$$

krystallisirt in schönen rothen Nadeln, die sich sehr schwer in Wasser lösen.

Die Zersetzungsproducte des Rosanilins sind zahlreich und bemerkenswerth, theils weil sie die oben aufgestellte Formel der Base bestätigen, theils weil sie Licht auf die Natur jener Kategorie von Substanzen werfen, zu denen die Base gehört.

Reducirende Körper, wie Wasserstoff im statu nascendi oder Schwefelwasserstoff, greifen leicht das Rosanilin an. Eine salzsaure Lösung der Base wird in Berührung mit Zink schnell entfärbt und enthält neben Chlorzink das salzsaure Salz eines neuen Triamins, für welches der Verf. den Namen *Leukanilin* vorschlägt, weil die Base wie ihre Salze völlig farblos sind.

Da die Befreiung dieser Base von dem Chlorzink sehr schwer fällt, so ist es besser, sie mittelst Schwefelammoniums zu bereiten. Digerirt man ein selbst unreines Rosanilinsalz (z. B. Fuchsin oder Magentaroth) einige Zeit mit Schwefelammon, so erhält man eine gelbe, halbgeflossene, brüchige Masse, die gepulvert, mit Wasser gewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst, eine dunkelbraune Flüssigkeit liefert, aus welcher concentrirte Salzsäure einen braunen oder

gelben Niederschlag fällt. Dieser lässt sich durch Waschen mit concentrirter Salzsäure oder Wiederholung der Lösung und Fällung, wie eben beschrieben, und Ausscheidung aus heisser Lösung beim Erkalten in schönen weissen rechtwinkligen Tafeln, und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, ganz vollständig rein gewinnen. Man kann das Chlorid aber auch in Alkohol lösen und durch Aether wieder fällen, worin es ganz unlöslich ist.

Das so gereinigte Chlorid giebt bei Zusatz von Ammoniak Leukanilin als weisses Pulver, welches an der Luft des Laboratoriums nach einiger Zeit sich schwach rosa färbt. Die Base ist kaum in kaltem, nur sehr wenig in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und etwas weniger in Aether löslich. In deutlichen Krystallen lässt sie sich am besten aus der Lösung des Chlorids gewinnen, aus welcher sie sich beim Erkalten in verfilzten Nadeln ausscheidet. Im Vacuo getrocknet bleibt das Leukanilin weiss, gelinde erhitzt wird es roth, bei 100° schmilzt es zu einem dunkelrothen Liquidum, welches zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. Die bei 100° oder im Vacuo getrocknete Base besteht aus $C_{40}H_{21}N_3$, welche Formel durch die Analyse ihrer Salze bestätigt wird.

Das *chlorwasserstoffsaure Leukanilin*, dessen [illegible] eben beschrieben wurde, besteht im Vacuo getrocknet [illegible] $C_{40}H_{21}N_3, 3.HCl + 2\dot{H}$. Es verliert sein Wasser [illegible] bei 100° in einem Wasserstoffstrom. Eine Verbindung [illegible] weniger Säure scheint nicht zu existiren, denn [illegible] das Salz mit Leukanilin, so krystallisirt letzteres [illegible] kalten für sich wieder heraus.

Wird zu der mässig concentrirten und warmen [illegible] des Chlorids Platinchlorid gefügt, so scheidet [illegible] Doppelsalz in glänzenden orangegelben Prismen [illegible]

$$C_{40}H_{21}N_3, 3.HCl + 3.PtCl_2 + 2[illegible]$$

Diese lösen sich schwer in kaltem und [illegible] heissem Wasser, verlieren bei 100° ihr W[illegible] bei höheren Temperaturen, wiewohl [illegible]

Salpetersaures Leukanilin bildet [illegible] löslich in Wasser und Alkohol [illegible]

Vacuo getrocknet aus $C_{40}H_{21}N_3, 3.\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2\dot{H}$ bestehend. Bei 100° verliert das Salz sein Wasser, indem es sich zerlegt.

Die Salze des Leukanilins sind im Allgemeinen gut krystallisirt, alle leicht in Wasser und weniger in ihren respect. Säuren löslich.

Mit Schwefelkohlenstoff, Chlorbenzoyl und andern Agentien liefert das Leukanilin neue merkwürdige Producte, von denen später Mittheilung gemacht werden soll.

Das Rosanilin und Leukanilin stehen rücksichtlich ihrer Zusammensetzung in derselben Beziehung zu einander wie blauer und weisser Indigo:

Rosanilin	$C_{40}H_{19}N_3$	blauer Indigo	$C_{32}H_{10}N_2O_4$
Leukanilin	$C_{40}H_{21}N_3$	weisser „	$C_{32}H_{12}N_2O_4$

Daher verwandelt sich, wie man vermuthen konnte, das Leukanilin leicht durch oxydirende Mittel in den rothen Farbstoff. Erhitzt man die farblose Lösung des Chlorids gelinde mit Baryumsuperoxyd oder Eisenchlorid oder chromsaurem Kali, so wird sie augenblicklich carmoisinroth, wenn kein Ueberschuss des Oxydationsmittels genommen wurde, denn dadurch wird auch das entstehende Rosanilin in braunes Pulver verwandelt.

Die beiden Basen sind die Vorbilder zweier homologer Reihen von Farbstoffen, die sicherlich aus den Homologen des Anilins entstehen. Toluidin wenigstens scheint ganz ähnliche Basen zu liefern.

Die Art und Weise, in welcher aus dem Anilin das Rosanilin sich bildet, hat der Verf. nicht näher erforscht, da bei diesem Process stets noch einige andere nicht untersuchte Basen entstehen. Auch wagt der Verf. noch nichts Wahrscheinliches über die innere Constitution der neuen Verbindungen auszusagen, da ihre Verwandlungen noch wenig studirt sind. Nur das fügt er hinzu, dass Rosanilin wie Leukanilin in salpetersaurer Lösung durch salpetrige Säure in neue Basen umgeändert werden, deren Platinsalze durch ihre explodirende Eigenschaft bemerkenswerth sind.

XXII.
Ueber die Beziehungen zwischen der Production des Nitranilin und der des Anilinroth.

Bei Einwirkung der Wärme auf salpetersaures Anilin fand Béchamp, dass das Nitranilin ein constantes Product der Reaction ist. Nur wenn man neutrales salpetersaures Anilin anwendet, d. h. dasselbe nicht in Gegenwart von überschüssigem Anilin erhitzt, entsteht kein rothfärbender Stoff, erhitzt man aber das salpetersaure Anilin mit überschüssigem Anilin, so entsteht Anilinroth. Béchamp glaubt aus diesen Versuchen schliessen zu können, dass das Anilinroth eine nitrirte Verbindung sei. Diesem wiederspricht jedoch E. Kopp (*Compt. rend. t. LII, p.* 861) und glaubt, es folge aus den Versuchen gerade das Entgegengesetzte.

Kopp gab (d. Journ. LXXXII, 461) dem Anilinroth, durch Einwirkung von Salpetersäure auf überschüssiges Anilin entstanden, die Formel $C_{36}H_{20}N_4O_4$ und betrachtete es als einfach nitrirtes Trianilin oder Triphenylamin

$$C_{36}H_{20}(NO_4)N_3 = \begin{cases} C_{12}H_6(NO_4)N \\ C_{12}H_7N \\ C_{12}H_7N \end{cases}$$

$C_{12}H_6(NO_4)N$ ist aber nichts anderes als Nitranilin, und es erklärt sich dadurch Béchamp's Resultat vollständig.

Wenn man neutrales salpetersaures Anilin, also ohne vorhandenes überschüssiges Anilin erhitzt, so kann nur Nitranilin allein entstehen und kein dreiatomiges Anilinroth weil die hierzu nöthigen 2 Aeq. Anilin fehlen. Erhitzt man aber salpetersaures Anilin mit überschüssigem Anilin so entsteht auch Nitranilin, im Moment aber, wo es sich bildet, verbindet es sich mit 2 Aeq. Anilin zu dem einfach nitrirten Trianilin oder Anilinroth, welch letzteres also eine nitrirte Verbindung ist, für die sie Kopp schon ver-ansah.

XXIII.

Ueber das Pariserblau aus Anilin

machen Persoz, de Luynes und Salvétat (*Compt. rend. t. LII, p.* 700) im Anschluss an ihre ersten Angaben (s. dies. Journ. LXXXIII, p. 377) folgende nähere Mittheilungen.

Wenn man die Röhren, in welchen das Pariserblau durch Erhitzen von wasserfreiem Zinnchlorid mit Anilin auf 170—180° dargestellt wurde, zerbricht, so findet sich darin eine schwärzliche zähe Masse, welche mit kochendem Wasser ausgezogen, dieses dunkelblau färbt. Aus der filtrirten Lösung fällt durch Kochsalz der blaue Farbstoff aus und die Flüssigkeit bleibt mehr oder weniger deutlich grün. Man wiederholt dieses Ausfällen mit Kochsalz zur Abscheidung der grünen Substanz mehrmals und fällt den blauen Farbstoff zuletzt durch ein Paar Tropfen Salzsäure aus seiner Lösung und wäscht den flockigen Niederschlag zuerst mit Wasser, das durch Salzsäure angesäuert ist, dann mit reinem Wasser, bis das ablaufende Wasser beginnt sich blau zu färben.

Um den Farbstoff krystallisirt zu erhalten, löst man ihn in warmen Alkohol, er scheidet sich daraus in sehr schönen blauen glänzenden Nadeln ab, die an das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak erinnern. Sie schmelzen in der Wärme und geben violette Dämpfe, die anfangs ein Sublimat zu geben scheinen.

Der Farbstoff ist löslich in Wasser, Alkohol, Holzgeist, Essigsäure; unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Schwefelsäure löst denselben mit bernsteingelber Farbe, durch Zusatz von Wasser entsteht eine prachtvolle blaue Flüssigkeit. Schwefelsäure, gemischt mit Alkohol, löst ihn gleichfalls blau, die Lösung kann selbst gekocht werden. Durch Salpetersäure wird der Farbstoff verändert und geht durch alle Nuancen allmählich in Braun über. Chromsäure fällt die wässrige Lösung ohne Veränderung. Schweflige Säure ist ohne Wirkung in der Wärme sowohl als in der Kälte auf den Farbstoff; Chlor zersetzt denselben.

Seine wässrige Lösung wird gefällt durch Säuren, lkalien und Salze, und es scheinen diese wie Salzlösungen uf Farbstoffe und Seifen zu wirken; ebenso verhalten sich mmoniak, Natron, doppelt-chromsaures Kali, Chlorcalcium, hosphorsaures Natron etc.

Gegen Reductionsmittel in Gegenwart von alkalischen asen verhält sich der Farbstoff nicht wie Indigo, mit dem sonst viele Aehnlichkeit hat.

Die Methode von de Laire zur Darstellung des Anilinau durch Einwirkung von Fuchsin auf überschüssiges nilin, ist im Grunde dieselbe wie die von den Verf. anwendete Methode, welche statt des fertigen Fuchsin das nilin in Anwendung bringen und es solchen Reactionen ssetzen, dass sich daraus Fuchsin bilden kann.

XXIV.

erbindungen von Brommetallen mit Aether.

Als Nachtrag zu seiner ersten Notiz über die Verbinngen der Bromüre des Wismuth, Antimon und Arsen it Alkohol und Aether (s. dies. Journ. LXXXIII, 2[illegible]) ebt J. Nicklès (*Compt. rend. t. LII, p.* 869) die Beschreing noch mehrerer Verbindungen.

Unter diesen ist der *Bromaluminiumäther* der [illegible] ne Zersetzung flüchtige; er entsteht leicht durch [illegible] ng von wasserfreiem Aether mit Brom- und Aluminium ile; die Einwirkung ist so heftig, dass man [illegible] kühlen muss. Man erhält zwei Schichten, die [illegible] lt den neuen Aether. Sammelt man nur die [illegible] eile der Destillation, so erhält man ein gelbe [illegible] s sehr schmelzbar, sehr zerfliesslich ist [illegible] locke über Schwefelsäure weiss wird. Die [illegible] r Formel $Al_2Br_3 + 2.C_4H_5O$, übereinstimmend [illegible] iher beschriebenen Verbindungen. Wie [illegible] rt auch der neue Aether die Cellulose: [illegible] gewendete Papier war in wenig [illegible]

gewandelt worden. Ob diese Wirkung vom Aether selbst oder von bei seiner Zersetzung freiwerdender BrH herrührt, konnte nicht entschieden werden.

Nach demselben Verfahren erhielt der Verf. den *Jodaluminiumäther*. Das Jodaluminium ist eines der wenigen Jodüre, welche fähig sind, sich mit Aether zu verbinden.

Der *Bromzinnäther* ist weniger beständig als die vorigen; er zerfällt sehr rasch in Zinnbromür, krystallisirt beim Erkalten in seiner Mutterlauge und giebt sehr zerfliessliche Krystalle, die einem Zinngehalt von 22,24 p.C. zufolge aus gleichen Aequivalenten von Bromür und Aether bestehen. Bei der Destillation zerfällt der Bromzinnäther in Aether und Bromzinn, welch letzteres schöne zerfliessliche Prismen bildet, die dem hexagonalen System anzugehören scheinen. Concentrirte Schwefelsäure verändert den Aether selbst in der Wärme nicht. Der Aether ist sehr löslich in Wasser, ebenso wie das Zinnbromür und beide drehen sich sehr stark auf der Oberfläche des Wassers beim Lösen.

Bromzink- und *Bromcadmiumäther* sind wenig beständig, gleichzeitig mit ihnen bildet sich Brom-Kohlenwasserstoff; sie rauchen an der Luft, sind löslich in Wasser und ertheilen diesem alle Eigenschaften von Zink- oder Cadmiumsalzen.

Nickel, *Kobalt* und *Kupfer* werden nur sehr wenig und langsam angegriffen; die untere Schicht besteht zum grössern Theil aus Brom-Kohlenwasserstoff.

Eisen dagegen wird von gebromten Aether lebhaft angegriffen, es entsteht ein *Bromeisenäther* von intensivrother Farbe, der in der Wärme zersetzt wird, sich in Wasser löst, dieses mehr oder weniger dunkelgelb färbt und ihm die Eigenschaften der Eisenoxydsalze ertheilt.

Quecksilber bildet unter denselben Umständen rasch zwei Schichten. Der *Bromquecksilberäther*, welcher die untere Schicht ausmacht, zersetzt sich ziemlich rasch und hinterlässt eine Krystallisation von Bromquecksilber, das ziemlich löslich in Aether ist und mit diesem wieder die zwei Schichten bildet.

Die Mutterlauge, aus welcher sich das Bromquecksilber geschieden hat, besitzt eine constante Zusammensetzung

XXV.

Ueber die Bildung von Traubensäure aus Mannit und Salpetersäure.

Von

H. Carlet.

(Compt. rend. t. LIII, p. 343.)

(II. Theil. Fortsetzung von Bd. LXXXII. p. 117 dies. Journ.)

Im ersten Theile meiner Arbeit zeigte ich, dass das Dulcin, eine gegen polarisirtes Licht inactive Substanz, Traubensäure liefert, wenn es nach Liebig's Verfahren zur Darstellung von rechter Weinsäure aus Milchzucker behandelt wird.

Ich habe ferner gefunden, dass die Flüssigkeit, aus der sich schon ein Absatz von Weinstein gebildet hat, so lange sie weinsaures Kupferoxyd-Kali stark reducirt, bei fernerer Behandlung mit Salpetersäure immer wieder neue Quantitäten von Weinstein abscheidet, und dass diess auf mehrere Wochen ausgedehnt werden kann. Die Erscheinungen sind bei Dulcin und Milchzucker dieselben, nur liefert ersteres Traubensäure, letzterer rechte Weinsäure.

Der Mannit, isomer mit Dulcin und wie dieses inactiv gegen polarisirtes Licht, giebt bei gleicher Behandlung viel weniger Weinstein, aber doch so viel, dass man nachweisen kann, dass er aus Traubensäure gebildet ist, die identisch mit der natürlichen und der aus Dulcin entstehenden ist. Sie krystallisirt ebenso, verwittert unter Verlust ihres Krystallwassers und konnte nach Pasteur's Verfahren ebenso leicht in rechte und linke Weinsäure gespalten werden. Nebenbei erhielt ich einige Centigrammen einer in Wasser wenig löslichen Säure, von der ich vermuthete, dass sie Schleimsäure sei.

Liebig (dies. Journ. LXXIX, 129) nimmt an, dass die Weinsäure aus Zuckersäure entstehe, Heintz (dies. Journ. LXXXI, 134) bestätigt diess und giebt an, er habe die

Zuckersäure und ebenso die ihr isomere Schleimsäure in Weinsäure umgewandelt. Ja, nach Heintz soll sogar der grösste Theil der von Liebig erhaltenen Weinsäure durch Oxydation der Schleimsäure entstanden sein.

Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschliessen und werde zeigen, dass das Studium der optischen Eigenschaften bei diesen rein chemischen Processen von grossem Nutzen ist. Die Schleimsäure ist inactiv, gleichviel aus welchem Körper sie entstanden ist, ich habe aber aus Milchzucker entstandene Schleimsäure mit Salpetersäure behandelt und bei Untersuchung des entstehenden Weinsteins gefunden, dass er aus Traubensäure und nicht aus rechter Weinsäure besteht; die auskrystallisirte Säure konnte mittelst Cinchonicin gespalten werden Nun ist aber die nach Liebig's Verfahren aus Milchzucker entstehende Säure rechte Weinsäure, sie kann folglich nicht aus Schleimsäure entstanden sein. Gewöhnlich enthält sie jedoch ein wenig Traubensäure, welche von einem Theil Schleimsäure herrührt, der zu Anfang der Operation angegriffen wurde. Um ihre Gegenwart leichter nachweisen zu können, lässt man die Weinsäure auskrystallisiren und sucht sie in der Mutterlauge, natürlich giebt auch die aus Dulcin entstehende Schleimsäure Traubensäure.

Dessaignes hat gezeigt, dass Salpetersäure bei fortgesetztem Kochen die rechte Weinsäure in Traubensäure umwandelt; ich versuchte, ob die Salpetersäure unter ähnlichen Umständen nicht die ähnliche Wirkung zeige und kochte daher täglich während 5—6 Stunden 20 Grm. rechter Weinsäure mit verdünnter Salpetersäure unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers und der Salpetersäure. Der Versuch dauerte 5 Wochen und während dieser Zeit konnte ich nicht die Bildung der geringsten Spur Traubensäure nachweisen. Uebrigens geben Dulcin, Mannit und Schleimsäure Traubensäure, die vollständig frei von rechter oder linker Weinsäure ist, was gewiss nicht der Fall wäre, wenn diese Säure durch eine ähnliche Umkehrung enstünde, wie die durch Salzsäure hervorgebrachte.

Was die Zuckersäure betrifft, so mangelte mir die Zeit sie umzuwandeln, ich habe jedoch gefunden, dass die aus

Rohrzucker dargestellte ein Drehungsvermögen nach Rechts besitzt, was bis jetzt nicht bekannt war. Es ist daher wahrscheinlich, dass Mannit, Dulcin und andere inactive Substanzen eine inactive isomere Säure liefern, die zur rechten Zuckersäure in dem Verhältniss steht, wie die Traubensäure zur Weinsäure; vielleicht ist diese isomere Säure die Schleimsäure.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die noch bis vor kurzer Zeit so schwer zu erhaltende Traubensäure nun mehr aus 4 Substanzen dargestellt werden kann, die alle inactiv sind, und zwar aus Dulcin, Mannit, Schleimsäure durch Behandlung mit Salpetersäure und aus Bernsteinsäure nach Perkin und Duppa durch Umwandlung in Bibrombernsteinsäure (s. dies. Journ. LXXXII, 313.)

XXVI.
Ueber einige Salze der Zimmtsäure und Nitrozimmtsäure.

Von

E. Kopp.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. t. LIII, p. 634.)*

Die Salze wurden mit Zimmtsäure dargestellt, die aus Storax gewonnen worden war. Die Salze der Alkalien sind sehr löslich in Wasser, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, aber wenig löslich in concentrirten alkalischen Lösungen; die Salze der alkalischen Erde sind in der Kälte wenig, in der Wärme mehr löslich; die der Erden sind unlöslich, theilweise durch kochendes Wasser zersetzbar; die Metallsalze sind selbst in kochendem Wasser fast unlöslich, ein geringer Zusatz von Essigsäure erleichtert im Allgemeinen ihre Löslichkeit.

Zimmtsaures Kali, $C_{18}H_7KO_4$. Sehr löslich, schwer krystallisirbar in perlglänzenden, zu Warzen vereinigten Blätt-

chen; in kochender, ziemlich concentrirter Kalilösung gelöst, krystallisirt es leicht in wasserfreien, schönen perlglänzenden Blättchen.

Natronsalz, $C_{18}H_7NaO_4$. Sehr löslich, efflorescirend, krystallisirt in Krusten, auf welchen Häufchen von kleinen weissen Nadeln sitzen, oder in dichten Warzen. In schwacher Aetznatronlauge gelöst, krystallisirt es in schönen Nadeln mit 1 Aeq. Wasser; in concentrirter Lauge ist das Salz in der Kälte fast unlöslich und setzt sich daraus in harten gelblichen Kugeln ab, die strahlige Structur zeigen und wasserfrei sind.

Ammoniaksalz, $C_{18}H_8O_4, H_3N$. Sehr löslich, in Blättchen oder kleinen Nadeln krystallisirend. Entwickelt beim Verdampfen an der Luft Ammoniak.

Zimmtsaurer Kalk, $C_{18}H_7CaO_4 + 3aq$. Krystallisirt in schönen weissen glänzenden Nadeln, die aus perlglänzenden, dünnen, fast rechtwinkligen Blättchen bestehen. An der Luft verliert es 1 Aeq. Wasser, die beiden andern Aeq. bei 150°.

Barytsalz, $C_{18}H_7BaO_4 + 2aq$. Perlglänzende, sehr breite, unregelmässig geformte durchsichtige Blätter. Wird bei 140° wasserfrei. Giebt mit überschüssigem Baryt destillirt, fast reines Cinnamen $C_{16}H_8$.

Strontiansalz, $C_{18}H_7SrO_4 + 4aq$. Frisch krystallisirt bildet es weisse, perlglänzende, fast undurchsichtige, aus sehr kleinen Prismen bestehende Nadeln. Viel löslicher in der Wärme, als in der Kälte; verliert in trockner Luft 2 Aeq. Wasser und wird bei 140° wasserfrei.

Magnesiasalz, $C_{18}H_7MgO_4 + 3aq$. Es krystallisirt in der Kälte in kleinen weissen Nadeln, welche rasch trübe werden an der Luft. Das aus kochender Lösung ausgeschiedene Salz enthält nur 2 Aeq. HO und bildet glänzende zu Gruppen vereinigte Nadeln, die aus sehr dünnen, länglichen, perlglänzenden Blättern bestehen; es schmilzt bei 200° und wird wasserfrei.

Manganoxydulsalz, $C_{18}H_7MnO_4 + 2aq$. Gelblichweisser krystallinischer Niederschlag, der aus mit Essigsäure angesäuertem Wasser in gelblichglänzenden, dachziegelförmig übereinanderliegenden Blättern besteht.

1) Man behandelt die gewogene Substanz in der Wärme mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure, um etwa vorhandene Metaphosphorsäure in dreibasische Phosphorsäure umzuwandeln, setzt dann Wasser zu und filtrirt wenn es nöthig ist.

2) Aus der verdünnten Lösung wird durch salpetersauren Baryt die Schwefelsäure und dann durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor entfernt.

3) In das Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff zur Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul (weil Eisenoxyd in den später zu bildenden Wismuthniederschlag mit eintreten würde). Hierdurch fallen gleichzeitig das überschüssige Silber, sowie die anderen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle mit heraus. Die Reduction zu Oxydul ist selbst bei Gegenwart von viel freier Salpetersäure immer eine vollständige, und ist beendigt, wenn sich der Niederschlag zusammenballt und die Flüssigkeit ganz klar wird. Vor dem Filtriren entfernt man dann durch einen Kohlensäurestrom den Schwefelwasserstoff vollständig.

4) Man setzt nun zum Filtrat einen Ueberschuss von saurem salpetersauren Wismuthoxyd, lässt den Niederschlag gut absetzen und filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser gut aus, trocknet, glüht und wägt den Niederschlag. Das salpetersaure Eisenoxydul hat eine auffallende Beständigkeit, ja man kann sogar die Flüssigkeit kochen, ohne dass das entstandene Eisenoxyd mit dem phosphorsauren Wismuthoxyd niederfällt. Der Niederschlag hat constant die Zusammensetzung BiO_3, PO_5, ist weiss, unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, selbst beim Kochen, etwas löslich in Flüssigkeiten, die sehr viel Ammoniaksalze enthalten. Er ist unschmelzbar und kann ohne Sorge in einem Platintiegel geglüht werden. Aus pyrophosphorsauren Salzen fällt weisses $2BiO_3, 3^bPO_5$, welches aber durch Erwärmen mit überschüssigem angesäuerten salpetersauren Wismuthoxyd augenblicklich in ersteren Niederschlag übergeht.

5) Aus der filtrirten Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff das Wismuth entfernt und dann die übrigen Basen in derselben auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Dieses Verfahren, welches schnell ausführbar ist, kann auch zur qualitativen Nachweisung der Phosphorsäure angewendet werden. Man behandelt den mit salpetersaurem Wismuth entstehenden Niederschlag in Wasser aufgerührt mit Schwefelwasserstoff, setzt dann überschüssiges salpetersaures Silberoxyd zu und schüttelt damit. Giebt nun die filtrirte Lösung bei vorsichtigem Neutralisiren mit verdünntem Ammoniak den bekannten gelben Niederschlag, so war Phosphorsäure zugegen.

Als Wismuthsalz wendet der Verf. das leicht rein darzustellende neutrale krystallisirte Salz $BiO_3, 3NO_5 + 10$ aq. an. Löst man 68,45 Grm. desselben in so viel Salpetersäure, dass darin 68,5 Grm. wasserfreie Salpetersäure enthalten sind, und ergänzt die Lösung zu 1 Liter, so fällt jeder C.C. 1 Ctgrm. Phosphorsäure.

---

4) Bestimmung des Schwefels in Schwefelkies oder Kupferkies.

J. Pelouze (*Compt. rend. t. LIII, p.* 685) giebt zu dem Zweck folgendes einfaches Verfahren an:

Man mischt eine gewogene Menge des sehr fein gepulverten Kieses mit einer genau gewogenen Menge chemisch reinem kohlensauren Natron, mit chlorsaurem Kali und Kochsalz und schmilzt das Gemenge in der Rothgluth. Die bei dieser Oxydation entstehende Schwefelsäure sättigt einen Theil des zugesetzten Natrons und es lässt sich durch Titriren des heissen wässrigen Auszugs der Schmelze mit Normalschwefelsäure die Menge der entstandenen Schwefelsäure, resp. die Quantität des im Kiese vorhandenen Schwefels leicht berechnen.

Der Verf. giebt folgende Verhältnisse als die geeignetsten an: 1 Grm. feingepulverter Pyrit, 5 Grm. reines trocknes kohlensaures Natron, 7 Grm. chlorsaures Kali, 5 Grm. geschmolzenes oder decrepitirtes Kochsalz. Die Oxydation ist in 8—10 Minuten bei heller Rothgluht beendigt, und es genügt ein 5—6 maliges Auswaschen der erkalteten Masse mit kochendem Wasser, um alles freie Alkali auszuziehen.

wobei auch etwa entstandenes Alkalisilicat gelöst wird. Bei geröstetem Pyrit, wie er hauptsächlich zur Schwefelsäurefabrikation angewendet wird, ist der Zusatz von Kochsalz nicht nöthig; der Verf. schmilzt in solchem Falle 5 Grm. gerösteten Kies mit 5 Grm. kohlensaurem Natron und 5 Grm. chlorsaurem Kali.

In der ausführlichen Abhandlung führt der Verf. mehrere Controlversuche für die Anwendbarkeit seiner Methode an.

---

5) Ueber das Vorkommen von Platin und metallischem Zinn

in Französisch-Guyana entnehmen wir einer Notiz von A. Damour (*Compt. rend. t. LII, p.* 688) folgende Angaben:

In dem goldreichen Terrain von Guyana finden sich Geschiebe von verschiedener Grösse, die grössten 100—120 Grm. Gewicht, welche meistens 94—96 p.C. reines Gold enthalten; seltener sind die blassgelben mit 88—90 p.C. Gold, 10—12 p.C. Silber und etwas Kupfer.

Diese Goldgeschiebe stammen aus dem Alluvialboden, und die meisten davon sind durch Wasser und andere Einwirkungen abgerundet, an vielen beobachtet man aber sehr schöne Eindrücke von kleinen ausgewaschenen Schwefelkieskrystallen.

Ein solches Goldgeschiebe von 85 Ctgrm. Gewicht aus dem Lager bei Aïcoupuï (Hamelinbucht) enthielt Gold, Platin, Silber und Kupfer, war silberweiss und hatte das spec. Gew. 13,65. Es liess sich unter dem Hammer abplatten und schmolz vor dem Löthrohr, aber weniger leicht als Gold. Salpetersäure, besonders in der Wärme, löste sehr leicht alles Silber und Kupfer auf unter Zurücklassung von braunem schwammförmigen Gold, gemengt mit weissen Blättchen oder Körnern von Platin. Das Zusammenvorkommen dieser 4 Metalle ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden, und die Leichtigkeit, mit der man durch Salpetersäure das Silber und Kupfer von Gold und Platin trennen kann, beweist, dass diese metallische Masse bei

ihrer Bildung keiner bis zum Schmelzen steigenden Temperatur kann ausgesetzt gewesen sein, weil sonst diese Metalle zu einer innigen Legirung zusammengeschmolzen sein müssten. Es scheint, dass die Masse durch galvanische Reduction entstanden ist, unter ähnlichen Umständen wie sie Rivot am oberen See beobachtet hat, wo gediegenes Kupfer auf Silber vorkommt, ohne mit diesem legirt zu sein.

10000 Th. der metallischen Masse enthielten: 0,419 Pt, 0,182 Au, 0,184 Ag und 0,206 Cu.

An einem andern Geschiebe von 2 Grm. Gewicht zeigten sich Vertiefungen, die mit einem grauweissen, sehr dehnbaren, auf frischem Bruche glänzenden Metall ausgefüllt waren, welches sich als reines Zinn erwies.

Der Verf. erinnert daran, dass nur von Hermann (dies. Journ. XXXIII, 300) noch das Vorkommen von metallischem Zinn beobachtet worden ist, und zwar zusammen mit sibirischem Golde, während mit Zinnoxyd verbundenes Gold in Virginien und in dem zinnführenden Sande im Depart. von Haute-Vienne beobachtet worden ist.

Das Gold findet sich in Guyana in Blättchen, Körnern und Geschieben von verschiedener Grösse in einer thonigen und sandigen bläulichgrauen öfters ockergelben Erde, die durch Abschlämmen einen schwarzen Sand zurücklässt, in welchem man Titaneisen, Chromeisen, Magneteisen, Eisenoxydhydrat, Granat, Turmalin, Staurotid, Rutil und Zirkon unterscheiden kann. Der Zirkon bildet sehr scharf zugespitzte Prismen ganz ähnlich dem in californischem Sand und am Rio-San-Juan (Neu-Granada) aufgefundenen Zirkon.

---

6) Ueber das oxalsaure Eisenoxyd und die Constitution der Eisenoxalate

macht T. H. Phipson (*Compt. rend. LI, p.* 831) in Anschluss an seine frühere Notiz über das vierfach-oxalsaure Eisenoxydul (dies. Journ. LXXXII, 247) folgende Mittheilungen:

Das oxalsaure Eisenoxyd ist ein wegen seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung ziemlich bemerkenswerthes Salz. Man erhält dasselbe durch Auflösen von

Eisenoxydhydrat in kochender Oxalsäurelösung und Verdampfen zur Krystallisation. Die schöne grüne Lösung giebt smaragdgrüne schiefe Prismen, die sehr löslich in Wasser sind.

Diese Krystalle schwärzen sich am Sonnenlicht wie Chlorsilber und lösen sich dann in Wasser unter Geräusch und Abscheidung von gelbem oxalsauren Oxydulsalz. Diese Zersetzung kann man sehr schön beobachten, wenn man den Boden einer weiten Schale mit Krystallen bedeckt und sie nun den directen Sonnenstahlen aussetzt; der durch die Ränder der Schale geschützte Theil der Krystalle bleibt alsdann unverändert, während sich der andere Theil rasch schwärzt. Dieselbe Zersetzung erleidet die grüne Lösung, sie entfärbt sich allmählich im Lichte vollständig, während oxalsaures Eisenoxydul herausfällt.

Die grünen Krystalle des Oxydsalzes verlieren bei 100° C. 5 Aeq. Wasser und werden weiss und beim Erhitzen bis zur Zersetzung noch 10 Aeq. HO; sie enthalten auf 1 Aeq. Fe_2O_3 5 Aeq. Oxalsäure. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Berechnet.
Eisenoxyd	20,00	20,25
Oxalsäure	45,00	45,58
Gebundenes Wasser	24,00	22,76
Krystallwasser	11,00	11,41
	100,00	100,00

entsprechend der Formel: $Fe_2O_3, 5C_2O_3 + 10HO + 5$ Aq.

Bringt man metallisches Eisen in die Lösung dieses Salzes, so entsteht Oxydulsalz wie durch das Sonnenlicht.

Constitution der oxalsauren Verbindungen des Eisens. In Bezug auf die Zusammensetzung des a. a. O. beschriebenen vierfach-oxalsauren Eisenoxydul bemerkt nunmehr der Verf. dass er bei wiederholten Analysen und unter Zugrundelegung der Formel C_3HO_4 für die Oxalsäure, nach welcher ein Salz $\dddot{F}e\dddot{C}_4$ gar nicht existiren kann, für das Oxydulsalz die Formel: $FeO, 3C_2O_3 + 4HO$ oder $FeO(C_2HO_4)_3 + HO$ gefunden habe. Die Analyse, wobei die Oxalsäure durch Verbrennen mit Kupferoxyd und das Wasser in einer besonderen Portion bestimmt wurde, gab folgende Zahlen:

	I. Oxalsäure durch Differenz.	II. Oxalsäure durch Elementaranalyse.	Berechnet.
Eisenoxydul	19,44	19,40	20,00
Oxalsäure	59,56	59,75	59,99
Wasser (direct)	21,00	(durch Differenz) 20,85	20,00
	100,00	100,00	99,99

Für das Eisenoxydsalz, das der Formel $Fe_2O_3(C_2O_3)_5 + 5HO + 10$ Aeq. entsprechende Zahlen gab, erhält man bei Berücksichtigung des Wasserstoffgehaltes der Oxalsäure alsdann die Formel: $Fe_2O_3, 5(C_2HO_4) + 10$ Aeq.

Diese Formel ist jedenfalls die richtigere, denn die 5 Aeq. Wasser gehen aus dem Salze nur weg, wenn es durch Wärme zersetzt wird, während die 10 Aeq. bei 100—110° entweichen und das Oxydulsalz bei dieser Temperatur kein Wasser mehr giebt.

Die Constitution dieser beiden Eisensalze zeigt aber zugleich, dass man für die Oxalsäure die Formel $C_4H_2O_8$, wie sie Würtz als derivirend von Glykol annahm, nicht zulassen kann.

---

7) Benzulminsäure, ein neues Derivat der Benzoësäure.

Bei Darstellung der Oxybenzoësäure durch Einleiten eines Stromes von salpetriger Säure in Benzaminsäure entsteht neben der Oxybenzoësäure als Hauptproduct eine kleine Menge einer braunen an den Gefässwänden haftenden Substanz.

P. Schützenberger und R. Sengenwald (*Compt. rend. t. LIII, p.* 974) erhielten dagegen einmal zufällig die braune Substanz in grosser Menge und sehr wenig Oxybenzoësäure, als sie den Versuch in nachfolgender Weise ausführten.

150 Grm. Benzoësäure wurden während 6 Stunden mit concentrirter Salpetersäure behandelt, nach beendigter Reaction Wasser zugesetzt, die Nitrobenzoësäure gewaschen und nun in einem Liter Alkohol gelöst, der mit Schwefelammonium gesättigt war. Man liess die Flüssigkeit kochen bis sich kein Schwefel mehr ausschied, filtrirte und leitete durch die mit dem Ueberdestillirten vereinigte Flüssigk

Schwefelwasserstoff und kochte dann aufs Neue. Dieses wurde nochmals wiederholt, wobei dann nur eine sehr schwache Ausscheidung von Schwefel stattfand. Nach dem Verdampfen bis zur Syrupsdicke wurde Essigsäure zugesetzt, wodurch eine krystallinische Masse von Benzaminsäure ausfiel. Diese wurde in kochendem Wasser gelöst und während 3½ Stunden salpetrige Säure (aus AsO_3 und NO_5) durchgeleitet. Die Flüssigkeit wurde dunkelbraun, fast schwarz.

Es setzte sich eine harzige braune Masse in reichlicher Menge ab, welche anfangs ziemlich flüssig, durch längeres Kochen mit Wasser fester wurde und endlich in kochendem Wasser nur erweichte, ohne etwas an dieses abzugeben.

Das braune Product kann leicht durch Waschen mit Wasser und Behandeln mit wässrigem Ammoniak, in welchem es sich löst, gereinigt werden. Sättigt man diese Lösung mit Salzsäure, so fällt eine dunkelbraune flockige Substanz, welche nach vorsichtigem Waschen die reine Substanz ist, denn auch bei wiederholtem Auflösen in Ammoniak erhielten die Verf. bei der Analyse dieselben Zahlen.

Der flockige Niederschlag zieht sich beim Trocknen bei 100° sehr zusammen, indem er Wasser verliert und eine halbe Schmelzung erleidet. Nach dem Trocknen ist er dunkelbraun, amorph, zerreiblich und verliert kein Wasser mehr bei 130°. Er ist leichtlöslich in Alkalien und bildet damit sehr lösliche braune, nicht krystallisirbare Salze, deren Lösungen mit den meisten Metallsalzen amorphe braune Niederschläge geben. Die Substanz enthält keinen Stickstoff und ist eine zweibasische Säure, welche die Verf. *Benzulminsäure* nennen. Ihre Bildung wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$2(C_{14}H_6O_6) + 2NO_3 = 2HO + C_{28}H_{10}O_{12} + 2NO_2.$$

Die Benzulminsäure ist in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich und fällt durch Zusatz von Wasser wieder heraus, sie wird von Salpetersäure schwer angegriffen und ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und im Allgemeinen in allen neutralen Lösungsmitteln.

Kohlensaures Ammoniak reagirt lebhaft auf Camphorylchlorür und bildet Camphoramid, $C_{10}H_{18}N_2O_4$; letzteres entsteht auch bei Einwirkung von trocknem Ammoniakgas. Camphoramid ist löslich in Aether und Alkohol und bleibt beim Verdampfen dieser als zähe Masse zurück, die nach einigen Wochen fest und krystallinisch wird.

Wird Anilin tropfenweise in Camphorylchlorür gegossen, so erhöht sich die Temperatur beträchtlich und die entstehende feste Masse scheint Camphoranilid zu sein; diese ist sehr löslich in Alkohol und Aether, welche sie beim Verdampfen desselben als zähe, selbst nach mehreren Monaten nicht festwerdende Masse zurücklassen.

---

9) Rother Farbstoff aus Naphtalin.

In Bezug auf Roussin's Mittheilung (s. dies. Journ. LXXXIV, 182) über die Darstellung eines rothen Farbstoffs durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf ein Salz des Naphtylamins bemerkt E. Kopp (*Compt. rend. t. LII, p.* 860), dass diese Reaction schon seit 6 Jahren bekannt ist und zuerst von Perkin (*Quart. Journ. Avril* 1856) beschrieben wurde, der diesen rothen Körper Nitrosonaphtylin nannte und ihm die Formel $C_{20}H_8N_2O_2$ gab, sowie dass Perkin auch schon Versuche gemacht hat, Baumwolle, Wolle und Seide mit diesem Farbstoff zu färben.

---

10) Die Perlenessenz (blanc d'ablette),

wie sie von den Fabrikanten der unächten Perlen angewendet wird, ist eine organische Substanz, und die perlglänzende gehörig gereinigte Substanz ist nach Barreswil's Untersuchungen (*Compt. rend. t. LIII, p.* 246) das von Unger beschriebene *Guanin.*

---

tes Silberoxyd eingetragen, bis die saure Reaction verschwunden war. Die auf ein Filter gebrachte breiige Masse wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat, welches sich bald durch etwas reducirtes Silber färbt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt*).

Die entsilberte filtrirte Flüssigkeit wurde in gelinder Wärme bis auf ein kleines Volumen eingedunstet und hierauf mit Weingeist so lange versetzt, als sie sich noch trübte. Dadurch wird eine grosse Menge Kalk entfernt, welche sich im käuflichen Milchzucker immer findet und der leicht die übrigen Präparate verunreinigt.

Nach dem Filtriren, Abdestilliren des Weingeistes, Verdünnen und Verflüchtigen der letzten Antheile Weingeist durch Kochen, wurde die heisse Flüssigkeit mit kohlensaurem Cadmiumoxyd bis zum Aufhören des Brausens abgesättigt.

Die Flüssigkeit behält eine schwach saure Reaction. — Aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirt ziemlich schnell die Cadmiumverbindung in kleinen, zunächst meist krümelig verwachsenen Drusen.

Die Mutterlaugen liefern noch mehr des Salzes, das aus verdünnten Lösungen und bei langsamem Krystallisiren in schöneren und grösseren Formen erhalten wird.

Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig und bedarf grosser Mengen siedendes zur völligen Lösung.

Um daraus die Säure durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden, ist es nicht gerade nöthig, es mit der erforderlichen grossen Wassermenge zu lösen; die Zersetzung und Lösung erfolgt bald und vollständig, wenn man in einen dünnen Brei des Salzes, den man in einem Kolben im Kochen erhält, Schwefelwasserstoff leitet.

Die allmählich frei werdende Säure löst den Rest des Salzes leicht auf.

Die vom Schwefelcadmium abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft.

---

*) Wir haben, da wir in der Lage waren, über genügende Mengen Silberoxyd verfügen zu können, fast immer die Zersetzung der gebromten Substanz in dieser Weise ausgeführt, überzeugten uns jedoch, dass man auch Bleioxyd benützen kann.

Ist sie bis zu einem dünnen Syrup concentrirt, so fangen nach einigen Tagen sich Gruppen von Krystallen zu bilden an, und allmählich erstarrt das Ganze zu weicher Krystallmasse, die, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, zerreiblich wird. Sie ist in hohem Grade hygroskopisch.

Die so erhaltene Säure hat folgende Eigenschaften: Sie ist von stark saurem angenehmen Geschmack, der aber beim Verdünnen mit Wasser sehr abnimmt. Sie löst sich auch in Alkohol beim Erwärmen; eine solche Lösung wird durch Aether flockig gefällt.

Im Wasserbade schmelzen die Krystalle zu einem Syrup, der, dieser Temperatur lange ausgesetzt, sich etwas färbt. Auf Platin erhitzt, verbrennen sie mit dem Geruche des Zuckers unter Bildung einer aufgeblähten Kohle ohne Rückstand.

Die mit Ammoniak neutralisirte und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzte Lösung liefert beim Erhitzen einen Silberspiegel. Sie reducirt eine alkalische Kupferoxydlösung beim Erwärmen.

Die Lösung der Säure wird nicht gefällt durch Bleizucker, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxyd, Aetzbaryt, Kalkwasser; Bleizuckerlösung, die mit Ammoniak versetzt ist, fällt sie vollständig als dicken weissen Niederschlag.

Sie löst, ähnlich der Weinsäure, den Niederschlag von Kupferoxydhydrat leicht auf.

Eisenchlorid lässt sie unverändert.

Sie dreht die Polarisationsebene. Bei 11,137 Procentgehalt der Lösung und 72 Millim. Länge der Flüssigkeitssäule beobachteteten wir eine Ablenkung von 2^0 nach Links.

Die Analysen der 24 Stunden im Wasserbade getrockneten Substanz gaben Zahlen, aus denen sich die Formel

$$C_6H_{10}O_6$$

ableiten lässt. Zu jeder Analyse diente Substanz von anderer Bereitung.

I. 0,434 Grm. Substanz gaben 0,6383 Grm. Kohlensäure und 0,232 Grm. Wasser.

II. 0,360 Grm. Substanz gaben 0,5360 Grm. Kohlensäure und 0,190 Grm. Wasser.

III. 0,386 Grm. Substanz gaben 0,5750 Grm. Kohlensäure und 0,205 Grm. Wasser.

IV. 0,3058 Grm. Substanz gaben 0,450 Grm. Kohlensäure und 0,159 Grm. Wasser.

		Berechnet	I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C_6	72	40,45	40,11	40,60	40,62	40,14	40,37
H_{10}	10	5,61	5,93	5,86	5,90	5,77	5,85
O_6	96	53,94	—	—	—	—	—
	178	100,00					

Zwölf Stunden lang getrocknete Substanz gab C 38,20 und H 6,02, ein Betrag, welcher der Formel $C_6H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ entspricht. Die Substanz war dieselbe, welche nach 24stündigem Trocknen die Zahlen III gegeben hatte.

Durch das Trocknen der über Schwefelsäure unter der Luftpumpe gestandenen Substanz waren 13,90 p.C. Wasser entwichen, was ziemlich $1\frac{1}{2}$ Aeq. H_2O entspricht. Berechnet 13,19 p.C.

Ammoniaksalz. Die freie Säure wurde mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Flüssigkeit gekocht, bis der Ammoniakgeruch ganz verschwunden war. Aus der mit Kohle entfärbten eingedampften, dicklich gewordenen Lauge krystallisirte nach einigen Tagen das Salz. Wiederholtes Umkrystallisiren liefert es vollkommen rein. Es erscheint bei genügender Menge Substanz in grossen 4—5 Millim. breiten glashellen dicken soliden Krystallen des monoklinometrischen Systems. Leicht löslich in Wasser, kaum in Weingeist.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 100° nicht völlig fortgeht. Die Bestimmungen desselben, sowie die des Krystallwassers der übrigen Salze sind schwierig genau auszuführen, weil es erst bei Temperaturen entweicht, bei denen die Salze der Zersetzung nahe sind. Noch bevor es völlig entwichen ist, bräunen sie sich, und bald darauf empfindet man schon einen schwachen Geruch nach erhitztem Zucker.

Die Analysen des lufttrockenen Salzes führten zu der Formel: $C_6(H_9NH_4)O_6 + H_2O$

I. 0,2322 Grm. Substanz gaben 0,2850 Grm. Kohlensäure und 0,154 Grm. Wasser.

		Berechnet	Gefunden	
C_6	72	33,03	33,41	
H_{11}	11	5,05	5,35	
Na	23	10,55	10,32	10,27
O_7	112	51,37	—	—
	218	100,00		

Die lufttrockene Substanz enthält 3 Aeq. H_2O, von denen 2 unter Verwitterung bei 100° entweichen.

Berechnet	Gefunden
14,17	14,45

Kalksalz. Trägt man in eine siedende Lösung der rohen Säure kohlensauren Kalk bis zum Aufhören des Brausens, so behält die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction.

Das sich bildende Salz ist übrigens identisch mit dem, welches man durch völliges Absättigen der Säurelösung mit Kalkmilch erhält.

Eine Lösung reiner Säure wird durch kohlensauren Kalk völlig neutral. Es krystallisirt das Salz aus der mit Kohle entfärbten Lösung in harten, oft zu Rinden verwachsenen Krystallen, die fest an der Glaswand sitzen und einen faden Geschmack haben. Durch Umkrystallisiren, und aus verdünnteren Lösungen erhält man es in schönen, ziemlich grossen, glänzenden, völlig farblosen, dicken Tafeln.

Zur Analyse dienten Substanzen verschiedener Bereitung.

a) Lufttrocken.

I. 0,3418 Grm. Substanz gaben 0,347 Grm. Kohlensäure und 0,200 Grm. Wasser.

II. 0,3379 Grm. Substanz gaben 0,341 Grm. Kohlensäure und 0,196 Grm. Wasser.

III. 0,3069 Grm. Substanz gaben 0,3137 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

IV. 0,4499 Grm. Substanz gaben 0,1182 Grm. schwefelsauren Kalk.

V. 0,5277 Grm. Substanz gaben 0,1402 Grm. schwefelsauren Kalk.

VI. 0,3129 Grm. Substanz gaben 0,0827 Grm. schwefelsauren Kalk.

VII. 0,3469 Grm. Substanz gaben 0,0904 Grm. schwefelsauren Kalk.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel

$$C_6(H_9Ca)O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O.$$

		Berechnet	I. u. IV.	II. u. V.	III. u. VI.	VII.	Mittel
C_6	72	27,69	27,69	27,52	27,87	—	27,69
H_{16}	16	6,15	6,50	6,44	6,33	—	6,41
Ca	20	7,69	7,72	7,81	7,77	7,66	7,77
$O_{9,5}$	152	58,47	—	—	—	—	—
	260	100,00					

Durch Trocknen im Wasserbade lassen sich 2 Aeq. H_2O austreiben.

I. 0,2900 Grm. Substanz verloren 0,0378 Grm. Wasser.

II. 0,2935 Grm. Substanz verloren 0,0398 Grm. Wasser.

	Berechnet	I.	II.
In 100 Theilen:	13,81	13,03	13,42

b) Bei 100° getrocknet. $C_6(H_9Ca)O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

I. 0,2215 Grm. Substanz gaben 0,259 Grm. Kohlensäure und 0,113 Grm. Wasser.

II. 0,252 Grm. Substanz gaben 0,2929 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

III. 0,2269 Grm. Substanz gaben 0,0671 Grm. schwefelsauren Kalk.

IV. 0,3874 Grm. Substanz gaben 0,1135 Grm. schwefelsauren Kalk.

		Berechnet	I. u. III.	II. u. IV.	Mittel
C_6	72	32,14	31,89	31,69	31,79
H_{12}	12	5,35	5,66	5,64	5,65
Ca	20	8,92	8,69	8,62	8,65
$O_{7,5}$	120	53,59	—	—	—
	224	100,00			

c) Bei 140° getrocknet. $C_6(H_9Ca)O_6$.

I. 0,280 Grm. Substanz gaben 0,366 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

II. 0,289 Grm. Substanz gaben 0,1013 schwefelsaure Kalk.

III. 0,370 Grm. lufttrockene Substanz verlor bei 1[illegible] 0,090 Grm. Wasser.

IV. 0,4108 Grm. lufttrockene Substanz verlor bei 1[illegible] 0,1044 Grm. Wasser.

		Berechnet	I. u. II.
C_6	72	36,54	35,63
H_9	9	4,57	5,11
Ca	20	10,15	10,31
O_6	96	48,74	—
	197	100,00	

		Berechnet	III.	IV.
$C_6(H_9Ca)O_6$	197	—	—	—
$3\frac{1}{2}H_2O$	63	24,32	24,32	25,41
	260			

Von mehreren Bereitungen des Kalksalzes aus roher Säure war uns zuletzt eine stark gefärbte syrupartige Mutterlauge geblieben, aus der wir nach angemessener Reinigung (indem wir mit Bleizucker den färbenden Antheil ausfällten, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelten, eindampften, dann mit Weingeist fällten und die zähe Kalksalzmasse wieder in Wasser lösten, mit Thierkohle entfärbten und zum Krystallisiren brachten) ein Kalksalz mit anderem Wassergehalt erhielten.

Kleine, die Flüssigkeit breiig erfüllende Kryställchen, die mit kaltem Wasser abgewaschen wurden. Lufttrocken analysirt gaben sie:

0,3245 Grm. Substanz gaben 0,3736 Grm. Kohlensäure und 0,1653 Grm. Wasser.

0,2617 Grm. Substanz gaben 0,0784 Grm. schwefelsauren Kalk.

Die Formel $2(C_6(H_9Ca)O_6) + 3\frac{1}{2}H_2O$ verlangt

	Berechnet	Gefunden
C	31,51	31,39
H	5,47	5,66
Ca	8,78	8,81

Barytsalz. Mit ätzendem oder kohlensaurem Baryt abgesättigte Lösung der Säure trocknet gummiartig ein.

Das *Strontiansalz* gleicht dem Barytsalz.

Cadmiumsalz. Von seiner Bereitung ist schon die Rede gewesen. Je nach der Concentration der Lösung krystallisirt das Salz mit verschiedenem Wassergehalt.

Heiss gesättigte Lösungen liefern schon während des Auskühlens kleine, zu krümeligen Aggregaten verwachsene Krystalle, die man unter dem Mikroskop als monoklinome-

trische Nadeln erkennt, welche durch Vorwalten des Klinopinakoids breitgedrückt erscheinen.

Die Mutterlaugen von diesen, die langsam verdunsten, oder überhaupt verdünnte, freiwillig abdunstende Lösungen geben schöne ausgebildete glänzende Krystalle desselben Systems, meistens büschelförmig verwachsen.

Das erstere Salz enthält $1\frac{1}{2}$, das letztere 3 Aeq. $H_2\Theta$. Beide sind in kaltem Wasser sehr wenig löslich; das erstere bedarf auch grosser Menge siedenden Wassers, um völlig gelöst zu werden; etwas leichter löst sich das zweite.

Das Krystallwasser entweicht vollständig erst, wenn die Temperatur des Bades, in dem sich das Salz in einer U-förmigen Röhre befindet, durch die ein Luftstrom streicht, 150° erreicht hat. Es färbt sich dabei etwas.

Alle Analysen beziehen sich auf Salze verschiedener Bereitung*).

a) Salz mit $1\frac{1}{2}H_2\Theta$. Lufttrocken.

I. 0,3079 Grm. Substanz gaben 0,3094 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.

II. 0,3057 Grm. Substanz gaben 0,3075 Grm. Kohlensäure und 0,133 Grm Wasser.

III. 0,3146 Grm. Substanz gaben 0,3190 Grm. Kohlensäure und 0,1414 Grm. Wasser.

IV. 0,4570 Grm. Substanz gaben 0,1124 Grm. Cadmiumoxyd.

V. 0,690 Grm. Substanz gaben 0,165 Grm. Cadmiumoxyd.

VI. 0,4026 Grm. Substanz gaben 0,0996 Grm. Cadmiumoxyd.

*) Die Cadmium-Bestimmungen, durch Fällen der Salzlösung mit kohlensaurem Alkali und Glühen des Niedersehlags ausgeführt, geben sehr unsichere, wegen des unvermeidlichen Verflüchtigens von Spuren Cadmium beim Glühen der auf dem Filter bleibenden kleinen Mengen meistens zu kleine Cadmiumgehalte. Besser und übereinstimmender wurden die Resultate durch Uebergiessen des Salzes mit rauchender Salpetersäure in einer Platinschale, Abdunsten im Wasserbade und Wiederholen dieser Operation, bis die organische Substanz ganz zerstört ist. Die eingetrocknete Salzmasse wird vorsichtig erhitzt und endlich das hinterbleibende Oxyd stark und anhaltend geglüht

$C_6(H_9Cd)O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$

		Berechnet	I. u. IV.	II. u. IV.	III. u. VI.	Mittel
C_6	72	27,69	37,40	27,43	27,65	27,49
H_{12}	12	4,61	4,87	4,83	4,99	4,89
Cd	56	21,53	21,52	20,93	21,64	21,36
$O_{7,5}$	120	46,17	—	—	—	—
	260	100,00				

Der Trockenverlust bei 140⁰ betrug 10,12 p.C.

Für $1\frac{1}{2}H_2O$ berechnen sich 10,38 „

b) Salz mit 3 Aeq. H_2O. Lufttrocken.

I. 0,3309 Grm. Substanz gaben 0,3025 Grm. Kohlensäure und 0,165 Grm. Wasser.

II. 0,353 Grm. Substanz gaben 0,3185 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

III. 0,4156 Grm. Substanz gaben 0,0916 Grm. Cadmiumoxyd.

IV. 0,6696 Grm. Substanz gaben 0,1473 Grm. Cadmiumoxyd.

$C_6(H_9Cd)O_6 + 3H_2O$			I. u. III.	II. u. IV.	Mittel
C_6	72	25,08	24,93	24,61	24,77
H_{15}	15	5,22	5,54	5,47	5,50
Cd	56	19,50	19,28	19,23	19,25
O_9	144	50,20	—	—	—
	287	100,00			

Das Salz ist ebenso wenig zu entwässern, wie das vorige, ohne dass es sich dabei etwas färbt.

Bei 140⁰ verlor es in zwei Versuchen 20,95 und 20,10 p.C. Wasser, für $3H_2O$ verlangt die Rechnung 18,81 p.C.

Dieses getrocknete Salz gab ferner C 30,20 H 4,12

Für $C_6(H_9Cd)O_6$ berechnet sich C 30,90 H 3,90

Kupfersalz. Kohlensaures Kupferoxyd wird von der Säure zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit gelöst, die zu dunkelgrünen durchsichtigen Schichten eintrocknet.

Bleisalz. Es ist schon erwähnt, dass nur eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Bleizucker die Lösung der Säure völlig fällt.

Der voluminöse weisse Niederschlag wird beim Stehen unter der Flüssigkeit etwas dichter.

Er ist ein sehr basisches Salz, das der Analyse nach der Formel $C_6(H_9Pb)O_6 + 2Pb_2O + \frac{1}{2}H_2O$ am nächsten kommt.

0,479 Grm. Substanz gaben 0,161 Grm. Kohlensäure ɴd 0,0491 Grm. Wasser.

0,3743 Grm Substanz gaben 0,2879 Grm. Bleioxyd.

	Berechnet	Gefunden
Ꞓ	9,82	9,16
H	1,35	1,13
Pb_2O	70,30	71,37

Silbersalz. Eine sehr concentrirte Lösung des Kalisalzes ɴb mit ebenso concentrirter Lösung von Silbersalpeter einen ɴorphen gelatinösen Niederschlag, der am Licht schnell ɴaun wird. Er löst sich in Wasser und war nicht rein und ɴzersetzt für die Analyse herzustellen.

Wir haben, das Bleisalz ausgenommen, keine anderen ɴlze als mit 1 Aeq. Basis erhalten, trotzdem wir alle Verɴhrungsweisen versuchten, nach denen man sonst mehrbaɴsche Salze zu erhalten pflegt. Die Frage über die Basiɴtät der Säure können wir daher vorläufig nicht erledigen.

Es ist wenig wahrscheinlich, dass eine Säure von so ohem Sauerstoffgehalt und dieser Entstehungsweise einbaɴsch sein sollte; allein anderntheils hat man Beispiele geɴg, die zeigen, dass sich dieses Verhältniss durch die darɴellbaren Salze allein nicht immer feststellen lässt. — Bei ɴr Glycerinsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure ist ɴan im gleichen Falle.

Die wenigen Zersetzungsproducte, die wir erhalten haben, ɴuten inzwischen auf eine mehrbasische Säure.

Mit Salpetersäure vorsichtig oxydirt, erhält man vorɴhmlich Schleimsäure. Die Weinsäure, die sich wahrscheinɴh hierbei auch bildet, entging unseren Nachsuchungen, ɴil wir keine grosse Menge Substanz zu dem Versuche ɴrig hatten.

Unter den Producten der Behandlung der Säure mit ɴmelzendem Kali fand man Essigsäure und Oxalsäure.

Reductionsversuche mit Jodwasserstoff, sowie mit Natriumɴalgam, waren ohne Erfolg.

Phosphorsuperchlorid mit dem Kalksalz (3 Theile : 1 ɴeil) innig gemischt und in einer Retorte erhitzt, verflüs-

sigte sich unter starker Salzsäureentwickelung, und es de lirte eine Flüssigkeit, die jedoch fast nur aus Phosphoro chlorid bestand. Der Rückstand in der Retorte war br und kohlig.

Die untersuchte Säure hat dieselbe empirische Form wie die Diglykoläthylensäure von Würtz. Wir möcht daher vorläufig, und in Ermangelung eines passenderen N mens sie *„Isodiglykoläthylensäure“* zu nennen vorschlagen.

Ihre Beziehung zum Milchzucker scheint einfach aus gedrückt durch:

$$C_6H_{10}O_5 . H_2O + O = C_6H_{10}O_6 + H_2O.$$

Milchzucker. Neue Säure.

Allein ihre Entstehung in Folge einer vorausgegang nen Bromirung des Milchzuckers bietet keine Analogie mi jener der Weinsäure oder Aepfelsäure aus gebromter Bern steinsäure oder der Glykolsäure aus Bromessigsäure u. s. w

So wenig es gelungen ist, das bromirte Product für d Analyse rein herzustellen (selbst unter der Luftpumpe ve dampft, zersetzt sich die dicklich gewordene Masse unte ter Bräunung und fortwährender Bromwasserstoffentwicke lung), so lässt sich aus der Formel der daraus entstehenden Säure schliessen, dass es nicht ein Bromsubstitutionsproduct im gewöhnlichen Sinne sein konnte.

In der That entspricht einer Substitutionsgleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + 4Br = C_6H_8Br_2O_5 + H_2Br_2$$

nicht entfernt die Menge des in der Flüssigkeit befindlichen Bromwasserstoffs. Wenn man dieselbe destillirt, so enthäl das Destillat kaum Spuren dieser Säure; dem durch Behand lung mit Silberoxyd entstandenen Producte müsste, wenn der Vorgang wie sonst verliefe:

$$C_6H_8Br_2O_5 + Ag_2O = C_6H_8O_6 + Ag_2Br_2$$

die Formel $C_6H_8O_6$ zukommen, eine Formel, die die Analysen nicht zulassen.

Alle Thatsachen weisen vielmehr darauf hin, dass, wenn Brom auf Milchzucker einwirkt, dasselbe sich einfach zu den Elementen des Milchzuckers addirt ohne Bildung von Bromwasserstoff. Die auftretende Kohlensäure und das an-

…e bromhaltige Zersetzungsproduct sind secundäre Erzeug-…e, die das überschüssige Brom aus dem ersten Product …stehen macht.

Man erinnert sich, dass auch Kekulé kürzlich einen …teressanten Fall dieser Art beschrieben hat*).

Er fand, dass, wenn Brom auf Fumarsäure bei Gegen-…rt von Wasser einwirkt, das Brom nur additionell auf-…ommen wird:

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4} + Br_2 = \underset{\text{Bibrombernsteinsäure}}{C_4H_4Br_2O_4}$$

Macht man diese Voraussetzung bei der Reaction zwi-…hen Milchzucker und Brom, so hat man:

$$C_6H_{10}O_5 + Br_2 = C_6H_{10}O_5Br_2.$$

Dieses Product gibt dann mit Silberoxyd die Säure:

$$C_6H_{10}O_5Br_2 + Ag_2O = C_6H_{10}O_6 + Ag_2Br_2.$$

Dieses Schema verlangt auf 1 Aeq. Milchzucker blos …Aeq. Brom. Der Versuch zeigt, dass in der That diese …nge genügt. Wir haben in späteren Versuchen die Sub-…nzen in diesen Verhältnissen auf einander wirken lassen; …e Ausbeute an Säure ist dieselbe, die Menge der Kohlen-…ure viel kleiner, das bromhaltige Nebenproduct fehlte …nz.**)

Wir haben ferner einmal 8 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Milch-…ucker einwirken lassen. Die erhaltene Säure zeigte sich …dentisch mit der früheren, die Ausbeute war aber nicht …ross, offenbar, weil der Ueberschuss des Broms nur zer-…setzend gewirkt hatte***).

Die Formel der Isodiglykoläthylensäure lässt einige Ver-…muthungen über ihr Verhältniss zu einigen anderen bekann-

*) Bulletin acad. belge, 2, S. XI, Nr. 1, 12. — Im Auszuge: Zeit-…schrift für Chemie und Pharmacie, 1861, S. 258.

**) Das Cadmiumsalz der so bereiteten Säure enthielt:

		Berechnet
C	27,73	27,69
H	4,92	4,61
Cd	20,84	21,53

***) Das aus der Säure dargestellte Cadmiumsalz gab:
C 27,78, H 4,83

ten Säuren, die wir noch kurz berühren wollen. — Sie s
für's Erste zwischen dem Milchzucker und der Schleims
(oder Zuckersäure):

$C_6H_{10}O_5$ Milchzucker.
$C_6H_{10}O_6$ Neue Säure.
$C_6H_{10}O_7$?
$C_6H_{10}O_8$ Schleimsäure.

Sie oder die ihr isomere Diglykoläthylensäure ist w
scheinlich homolog mit der Weinsäure:

$C_4H_6O_6$ Weinsäure.
$C_5H_8O_6$?
$C_6H_{10}O_6$

Construirt man eine Reihe mit steigendem Wassers
gehalt, so ergäbe sich eine Beziehung zur Aconitsäure:

$C_6H_6O_6$ Aconitsäure
$C_6H_8O_6$?
$C_6H_{10}O_6$ Neue Säure.

Von der Mannitsäure von Gorup's ($C_6H_{12}O_7$) diffe
sie um H_2O.

Endlich wäre vielleicht $C_6H_{10}O_6 - H_2 + O = C_6H$
Citronsä

Wir haben das beim Milchzucker befolgte Verfah
ihn in eine Säure überzuführen, noch auf einige andere S
stanzen von ähnlicher Zusammensetzung ausgedehnt.

Es fand sich, dass *arabisches Gummi* sich gerade
zur Gewinnung der neuen Säure eignet, wie der Mi
zucker.

Die Reactionen alle verliefen genau so wie dort,
die erhaltene Säure erwies sich allen ihren Eigenscha
nach identisch mit der beschriebenen; nur das Drehu
vermögen war etwas abweichend.

Die Säure aus Gummi zeigte einen Ablenkungswi
von 4^0 nach Links bei 72 Millim. Länge der Flüssigk
säule und 9,48 Procentgehalt derselben.

Die freie Säure gab bei der Analyse:

0,3578 Grm. Substanz gaben 0,5285 Grm. Kohlensä
und 0,1834 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C	40,44	40,28
H	5,61	5,69

Lufttrockenes Cadmiumsalz gab:

0,300 Grm. Substanz gaben 0,2772 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

0,3075 Grm. Substanz von anderer Bereitung 0,284 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

0,460 Grm. Substanz gaben 0,100 Grm. Cadmiumoxyd.

$C_6(H_9Cd)O_6 + 3H_2O$.			
C	25,08	25,20	25,18
H	5,22	5,40	5,67
Cd	19,50	19,02	—

Stärkemehl, mit Wasser und Brom erhitzt, gibt zwar eine Lösung, in welcher freies Brom nicht mehr enthalten ist; allein die weitere Behandlung lieferte weder eine krystallisirte Säure, noch krystallisirbare Verbindungen der in kleiner Menge erhaltenen sauren Masse.

Cellulose (Baumwolle) wurde nur zum Theile gelöst und gab nur Spuren eines sauren Syrups.

Rohr- und Traubenzucker geben zu einer Bromwasserstoffbildung Veranlassung, in Folge deren die Flüssigkeit bald nach dem Verschwinden des Broms dunkelbraun wird und humusartige Producte sich bilden.

Glycerin scheint Resultate zu geben, die des Verfolgens werth sind. Wir behalten uns vor, darauf zurückzukommen.

Innsbruck im December 1861.

Nachschrift.

Nachdem die vorliegende Abhandlung schon abgesendet war, kam uns die werthvolle Arbeit Kekulé's „über organische Säuren" (Annal. d. Chem. Supplement, 3. Heft, S. 338) zu, worin er mittheilt, dass durch die Behandlung von Itaconsäure mit Brom zunächst ein bromhaltiger Körper entsteht, welcher identisch ist mit der Bibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$.

Diese ihrestheils lieferte ihm je nach der Zerset: mit Silberoxyd oder Natron entweder die Säure C_5H oder $C_5H_4O_4$ (Aconitsäure).

Es schien uns nöthig, auch das Product der Bromi des Milchzuckers in dieser Richtung noch zu untersuc

Wir fanden, dass, wenn man die Flüssigkeit, so wi nach der Einwirkung des Broms auf eine Milchzuckerlö erhalten wird, mit Soda absättigt, und dann kocht, sich; auch Kekulé bei der Bibrombrenzweinsäure beoba hat, nach einiger Zeit wieder saure Reaction einstellt.

Nachdem die Flüssigkeit nochmals neutralisirt und send concentrirt war, schieden sich dann nach einigem hen gemengte Krystalle aus, die abgepresst wurden.

Die einen prismatisch von Form, krystallisirten dem Auflösen bald wieder heraus, und konnten so von unorganischen Bromverbindung der Mutterlaugen getr werden. Sie wurden dann noch mit Thierkohle gereir Die äussere Beschaffenheit und ihre Zusammensetzung sie leicht als identisch mit dem Natronsalz der Isodigl äthylensäure erkennen, welches wir oben beschrieben ha

0,3105 Grm. Substanz (lufttrocken) verloren bei 0,047 Grm. Wasser.

0,3578 Grm. Substanz (lufttrocken) verloren bei 0,0518 Grm. Wasser.

0,306 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0, Grm. schwefelsaures Natron.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	14,17	14,39—14,47
Na	10,55	10,52

Es geht somit aus diesem Versuche hervor, dass einigen bromirten Substanzen der Erfolg der Zerset derselbe ist, gleichgiltig, ob man diese mit stärkeren schwächeren Basen herbeiführt.

XXIX.
Einwirkung des Chlorschwefels auf Aethylen und Amylen.

(Fortsetzung von Bd. LXXX, 274.)

Die Einwirkung des Halbchlorschwefels (S_2Cl) auf *Aethylen* geht nach Guthrie (*Quarterl. Journ. of the Chem. Soc. XIII*, 35) erst bei etwa 139° C. vor sich. Leitet man in kochenden Halbchlorschwefel rasch einen Strom trocknen Aethylens, so färbt sich die Flüssigkeit dunkler und giebt, für sich destillirt, Chlorwasserstoff aus, indem der Siedepunkt auf 180° C. steigt. Hierbei geht fast lauter Chlorschwefel über und im Retortenrückstand scheidet sich beim Erkalten viel Schwefel aus. Nach Behandlung mit Wasser, bis dies nicht mehr sauer reagirt und darnach mit verdünntem Aetznatron, reinigte der Verf. die Substanz nach früher angegebenem Verfahren und erhielt eine klare blassgelbe Flüssigkeit von süssem und stechendem Geschmack, aromatischem Geruch und 1,599 spec. Gew. bei 11°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_3S_2Cl_2$ und der Verf. nennt sie *Chloräthylenbisulfochlorid* und giebt als rationelle Formel $C_4\left.{H_3 \atop Cl}\right\}S_2Cl$

				Berechnet.
C	18,81	—	18,92	18,45
H	2,33	2,12	2,06	2,31
S		24,35		24,61
Cl		53,14		54,62

Zufolge der bei der Wechselwirkung ausscheidenden Stoffe findet ihre Bildung nach folgender Gleichung statt:

$$C_4H_4 + 3.S_2Cl = C_4H_3S_2Cl_2 + HCl + 4S.$$

Das Chloräthylenbisulfochlorid löst sich in Aether und Alkohol, nicht in Wasser. Es ist nicht unzersetzt flüchtig. Sein Genuss verursacht Kopfweh.

Behandelt man es mit trocknem Chlorgas, so entweicht unter Wärmeentwickelung Chlorwasserstoff und wenn bei 100° die Einwirkung vollendet und der gelöste Chlorwasser-

stoff durch einen Kohlensäurestrom ausgetrieben ist, so besteht die nach früheren Methoden mit Wasser, Aether u. s. w. gereinigte Flüssigkeit aus *Bichloräthylenchlorosulfid* $C_4H_2SCl_3$ $= C_4 \left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} SCl$

		Berechnet.
C	15,94	16,16
H	1,11	1,35
S	10,88	10,76
Cl	71,98	71,73

Diese Substanz ist eine schwachgelbliche Flüssigkeit von stechendem, penetrant erstickendem Geruch, 1,225 spec. Gewicht bei 13,50, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, in einem Strom trockner Kohlensäure völlig unzersetzt flüchtig, für sich nicht.

Wenn Aethylbisulfid unter denselben Bedingungen, wie das vorige Präparat der Einwirkung trocknen Chlors unterworfen wird, so erhält man eine Substanz von ganz denselben Eigenschaften und derselben Zusammensetzung wie das Bichloräthylenchlorosulfid. Dieselbe muss aber als Derivat einer Aethylverbindung als *Trichloräthylsulfid* $C_4 \left.\begin{matrix}H\\Cl_3\end{matrix}\right\} S$ bezeichnet werden. Wenn man daher von ihrer Entstehungsweise ausgeht, so muss man den beiden Producten trotz ihrer identischen Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedene Formeln zutheilen. Andererseits ist das Chloräthylenbisulfochlorid, zuwider seiner Entstehungsweise, als ein gechlortes Substitutionsproduct des Aethylbisulfids $C_4 \left.\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\} S_2$ zu betrachten. Dass dasselbe nicht direct aus dem Aethylbisulfid darstellbar ist, hat seinen Grund darin, dass es selbst durch Chlor angegriffen wird.

Es ist bemerkenswerth, dass das Chloräthylenbisulfochlorid und das Aethylbisulfid sich gegen Chlor auf gleiche Weise verhalten und dasselbe Product liefern, und eben so bemerkenswerth, dass das Amylenbisulfochlorid gegen Oxyde sich wie das Chlorid eines schwefelhaltigen Radicals (s. dies. Journ. a. a. O. p. 373), gegen Chlor aber wie das Sulfid eines chlorhaltigen Radicals verhält. Letzteres bestätigen die nachfolgenden Versuche.

Behandelt man unter oben angegebenen Umständen das Amylenbisulfochlorid $C_{16}H_{10}S_2Cl$ mit Chlor, so färbt sich die gelbe Flüssigkeit anfangs roth, dann wieder blassgelb, Chlorwasserstoff entweicht, und das Product besteht aus

				Berechnet.
C	23,76	23,66	24,76	26,66
H	3,59	3,83	3,59	3,11
Cl		64,15		63,11
S	7,91	7,89	7,79	7,11

Aus den mit dem Wasserstoff-, Chlor- und Schwefel-Gehalt ziemlich nahe übereinstimmenden Zahlen der Versuche leitet der Verf. die Formel $C_{10}H_7SCl_4$ ab, d. h. Trichloramylenchlorosulfid $C_{10}\left.\begin{matrix}H_7\\Cl_3\end{matrix}\right\}SCl$ oder *Quadrochloramylsulfid* $C_{10}\left.\begin{matrix}H_7\\Cl_4\end{matrix}\right\}S$, entsprechend der Bildung des Trichloräthylsulfids.

Diese Substanz ähnelt den erwähnten analogen Aethylensubstituten in Geruch, Geschmack und physikalischen Eigenschaften. Ihr spec. Gew. ist = 1,406 bei 16° C. Sie löst sich nicht in Wasser, aber in Aether und heissem Alkohol.

Um genauere Einsicht in die Constitution des Amylenbisulfochlorids zu gewinnen, hat der Verf. dasselbe der Einwirkung der Salpetersäure ausgesetzt, zuvor jedoch das Amylen in dieser Hinsicht studirt.

Wenn man mit Amylengas beladene trockne Luft durch kochende rauchende Salpetersäure leitet, so verdichtet sich im Hals der Retorte und in der abgekühlten Vorlage eine weisse krystallinische Substanz, die von einer flüssigen Materie durchtränkt ist. Durch Waschen mit Wasser, Auspressen und Lösen in Aether gereinigt, stellt sie lange Prismen oder flache rectanguläre Tafeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}(NO_4)_2$ dar. Der Verf. nennt sie *Amylenbinitroxyd* und hat dieselben in viel reichlicher Menge auf directem Wege dargestellt.

Es vereinigen sich nämlich (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIII*, 129) Amylen und NO_4 direct, wenn man das durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd entwickelte Gas erst durch ein leeres Gefäss dann in abgekühltes Amylen enthaltendes leitet. Durch Behandeln der teigigen Krystall-

masse auf die vorher angegebene Art gereinigt und aus Aether umkrystallisirt ist das Product identisch mit dem auf die vorher angeführte Weise dargestellten. Der Verf. bezeichnet, wie aus dem Namen Amylenbinitroxyd hervorgeht, die NO_4 enthaltenden Verbindungen als die des Nitroxins und macht den Unterschied, dass die, welche NO_4 (das Nitroxin) als substituirenden Bestandtheil gebunden haben mit den Vorsetzsylben Nitroxin (z. B. Nitroxinaphthalin), die welche es als directen Verbindungsbestandtheil enthalten, mit den Nachsetzungssylben Nitroxyd versehen werden. Für die letztere Kategorie von Verbindungen ist das erste bemerkenswerthe Beispiel das

Amylenbinitroxyd, welches den Beleg für die directe Verbindbarkeit des NO_4 mit Kohlenwasserstoffen ohne Ausscheidung von Wasserstoff liefert. Diese Substanz löst sich gar nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in warmem Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie zersetzt sich bei 95° C. sowohl unter Wasser, wie in Alkohol in salpetrige Säure und eine gelbe Flüssigkeit, welche in Wasser untersinkt, sich in einer Atmosphäre von NO_4 nicht verändert und ein Gemenge aus Amylenbinitroxyd und salpetersaurem Amyloxyd zu sein scheint. Dass sich letzteres bei diesem Process bildet, lehrt die bei der eingeleiteten Zersetzung plötzlich entstehende hohe Temperatur von 170° und die Analyse des von dem dabei übergegangenen Destillat fractionirten Antheils, welcher constant bei 160° kocht. Wird Amylenbinitroxyd mit Kalk erhitzt, so bildet sich eine aromatische Verbindung, welche zwar die Zusammensetzung des Valerals $C_{10}H_{10}O_2$ hat, aber von diesem differirt und wahrscheinlich Amylenoxyd ist.

Die Verwandtschaft des Amylens zu NO_4 ist so gross, dass es geringe Spuren davon aufnimmt, welche sich in einem Gemenge von Stickoxydul und Stickoxyd befinden, während es von den beiden letztern nichts aufnimmt.

Versuche, das Aethylen mit NO_4 zu verbinden, waren fruchtlos.

Da das Naphtalin seit Laurent's Untersuchung als ein dem ölbildenden Gas analoger Kohlenwasserstoff betrachtet wird, so versuchte der Verf. auch seine directe Verbindung

mit NO_4 zu bewerkstelligen, obwohl schon Laurent diesen Weg als Darstellungsweise des Nitronaphtalins angiebt. In der That absorbirte das Naphtalin das NO_4 gas unter starker Wärmeentwickelung, aber die resultirenden Krystalle waren das bekannte Nitronaphtalin oder Nitroxinaphtalin (wie es der Verf. nennt) nicht Naphtalinnitroxyd oder Binitroxyd. Es verhält sich also das Naphtalin zum Nitroxin wie zum Brom, während es vom Chlor direct 2 Atome aufnimmt.

Die früher missglückten Versuche, das Aethylen mit Halbchlorschwefel zu verbinden, hatten den Verf. nicht abgeschreckt, dahin zielende neue Experimente anzustellen und durch eines derselben ist auch die Darstellung der gewünschten Verbindung, des *Aethylenbisulfochlorids*, geglückt. Wenn in einem gut verschlossenen Gefäss Halbchlorschwefel mit trocknem Aethylengas längere Zeit bei 100⁰ erhalten wird findet vollständige Absorption und nur spurenweise Entbindung von Chlorwasserstoff statt. Durch mehrmalige Wiederholung der Operation mit frisch eingeleitetem Aethylen bildet sich eine reichliche Menge des Products, welches mittelst Wasser und Auflösen in Aether gereinigt wird. Es ist eine blassgelbe Flüssigkeit von 1,346 spec. Gew. bei + 19⁰, eigenthümlichem nicht unangenehmen Geruch, süssem und stechendem Geschmack und höchst reizender Wirkung auf die Augen. Seine Zusammensetzung ist $C_4H_4S_2Cl$.

		Berechnet.
C	25,13	25,13
H	4,30	4,19
S	33,47	33,51
Cl	36,29	37,17

Durch Erhitzen wird es zerstört und entwickelt dabei einen unerträglichen Geruch.

Um sich der Homogenität der Bisulfochloride des Aethylens und Amylens, welche weder durch Krystallisation, noch durch Constanz des Siedepunkts verbürgt war, einigermassen zu versichern, hat der Verf. den Weg der fractionirten Lösung eingeschlagen, (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIV.* 128.) Ausgehend von der Annahme, dass, wenn ein Körper theilweis gelöst wird und das Gelöste wie das Un-

gelöste gleiche Zusammensetzung haben, er homogen sei, hat der Verf. mittelst 85 procentigen Alkohols etwas der beiden Verbindungen gelöst und den Rückstand wie das in Alkohol gelöst Gewesene analysirt. Bei beiden fand sich die Zusammensetzung übereinstimmend, die Substanzen waren also homogen.

So wie das Chloräthylenbisulfochlorid und Aethylbisulfid durch Chlor in dasselbe Product verwandelt werden (s. oben), so ist es auch mit dem Aethylenbisulfochlorid der Fall. Die Verbindungen $C_nH_nS_2Cl$ verhalten sich also wie die Sulfide chlorhaltiger Radicale $C_n{}^{H_n}_{Cl}\}S_2$.

Und so wie das Amylenbisulfochlorid durch Bleioxyd in das wasserfreie oder durch Kalihydrat in das wasserhaltige Oxyd eines geschwefelten Radicals verwandelt wird (s. dies. Journ. LXXX, 373), so geschieht diess auch mit dem Aethylenbisulfochlorid, wenigstens durch Kalihydrat. Wenn die alkoholische Lösung beider etwas erwärmt wird, so tritt sogleich völlige Umsetzung ein. Das vom Chlorkalium Abfiltrirte giebt verdampft und mit Wasser behandelt das reine *Aethylenbisulfoxydhydrat* $C_4H_4S_2O\dot{H}$.

			Berechnet.
C	31,33		31,17
H	6,67		6,49
S		42,26	41,56
O			20,78

Diese Substanz ist eine gelbliche Flüssigkeit von sonderbarem Geruch und heftigster Einwirkung auf die Schleimhaut. Sie löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser.

Wird Amylenbisulfochlorid mit Cyankalium oder Rhodankalium, beide in alkoholischer Lösung, behandelt, so ersetzt sich das Chlor durch Cyan resp. Rhodan und man erhält die neuen Verbindungen leicht durch Verdampfen des Weingeistes und Behandlung mit Wasser. Beide gleichen einander in Geruch und andern physikalischen Eigenschaften; das Cyanür $C_{10}H_{10}S_2Cy$ aber hat bei $+13^0$ ein spec. Gew. = 1,07, das Sulfocyanür bei $+13^0$ = 1,16. Was die Nomenclatur anlangt, so nennt der Verf. das erstere *Amy-*

lenbithiocyanid, das Sulfocyanür $C_{10}H_{10}S_2CyS_2$ dagegen *Amylenbithiobithiocyanid.*

Fasst man das beschriebene Verhalten des Aethylen- und Amylenbisulfochlorids gegen Oxyde, Oxydhydrate, Cyanide und Sulfocyanide ins Auge, so ergiebt sich für sie der Parallelismus mit dem Verhalten der Halogenverbindungen $C_nH_{n+1}X$ gegen dieselben Körper

$$C_nH_{n+1}X + RO = C_nH_{n+1}O + RX$$
$$C_nH_nS_2Cl + RO = C_nH_nS_2O + RCl,$$
$$C_nH_{n+1}X + RHO_2 = C_nH_{n+1}HO_2 + RX,$$
$$C_nH_nS_2Cl + RHO_2 = C_nH_nS_2HO_2 + RCl \text{ u. s. w.}$$

und darnach kann man die rationelle Formel für die Bisulfochloride jener Radicale $C_n{H_n \atop S_2}\}Cl$ schreiben.

Demgemäss repräsentiren die Verbindungen $C_nH_nS_2O$ und $C_nH_nS_2HO_2$ einen Aether und den dazu gehörigen Alkohol. Dafür spricht die Thatsache, dass $C_{10}H_{10}S_2HO_2$ in starke Schwefelsäure eingetragen eine gepaarte Säure damit bildet und dass durch Behandlung mit essigsaurem Kali ein neutraler Aether $C_{10}H_{10}S_2O,C_4H_3O_3$ entsteht.

Das *Amylenbisulfid* erhält man leicht durch Reduction des Bisulfochlorids mittelst Zink ($C_{10}H_{10}S_2Cl + Zn = ZnCl + C_{10}H_{10}S_2$). Wasserstoff im statu nascendi greift zu tief ein und entfernt einen Theil des Schwefels. Wenn das Bisulfochlorid in alkoholischer Lösung einige Stunden mit Zinkgranalien gekocht, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gewaschen wird, so sammelt sich das Amylensulfid als farblose Flüssigkeit auf dem Wasser an. Man trocknet sie über Chlorcalcium und rectificirt sie. Dann hat sie ein spec. Gew. = 0,907 bei 13° C., einen Siedepunkt von 200° C. und die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}S_2$.

			Mittel.	Berechnet.
C	58,32	58,26	58,29	58,82
H	10,26	10,24	10,25	9,80
S	30,60		30,60	31,38

Amylenbichlorid bildet sich leicht durch Behandlung des Phosphorchlorids PCl_5 mit trocknem Amylen, Eintragen der trocknen Masse in Wasser und Waschen der aufschwimmenden Schicht mit Wasser und Rectificiren derselben. Es

hat bei 9° C. ein spec. Gew. = 1,058 und siedet zwischen 141—147° C. Die Analyse ergab nach der Formel $C_{10}H_{10}Cl_2$ die Zusammensetzung

			Berechnet.
C	42,22		42,55
H	7,40		7,09
Cl		50,88	50,36

Amylencyanid erhält man durch einen höchst merkwürdigen Zersetzungsprocess, der das Nitroxin (NO_4) durchaus den Halogenen an die Seite stellt. Wenn Amylenbinitroxyd in alkoholischer Lösung mit einer solchen von Cyankalium gelinde erwärmt wird, so scheidet sich salpetrigsaures Kali (Kaliumnitroxyd des Verf.) aus und das Filtrat giebt nach Entfernung des Alkohols bei 60° und Waschen mit Wasser eine Flüssigkeit, die über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet aus $C_{10}H_{10}Cy_2 + 5\dot{H}$ besteht

				Berechnet.
C	51,26			50,30
H	9,16	9,16		8,98
N			16,00	16,77

Das Wasser geht beim Erhitzen weg, aber nicht über Schwefelsäure.

Wird Amylenbisulfochlorid mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, so entsteht unter heftiger Einwirkung neben mehren andern Zersetzungsproducten ein schweres grünes Destillat, welches mit Wasser gewaschen und getrocknet aus $C_{10}H_9S(NO_4)_2$ besteht. Der Verf. bezeichnet es als das *Nitrosulfid* des *Nitroxamylens* und giebt ihm die rationelle Formel $C_{10}{H_9 \atop (NO_4)}\Big\}{S \atop NO_4}$

				Berechnet.
C	34,82	34,26		33,b9
H	4,82	5,25		5,88
S			9,39	9,04

Es löst sich in Aether und Alkohol und wird anscheinend leicht durch Schwefelammon reducirt.

Die leichte Auswechselung des Chlors im Amylenbisulfochlorid gegen andere Halogene veranlasste den Verf., jenen Austausch auch gegen Kohlenwasserstoffradicale zu versuchen da er diesen die Rolle der Halogene zutheilt. Auf diese

Weise war zugleich ein Aufschreiten in der Synthese kohlenwasserstoffhaltiger Verbindungen in Aussicht gestellt, wie man es schon aus anderen Versuchen der Einführung des Methylens in Verbindungen kennt. Es wurde demgemäss eine ätherische Lösung von Zinkäthyl in Amylenbisulfochlorid getröpfelt, die Masse mit Wasser gewaschen, das Zinkoxyd mit Alkohol erschöpft und diese weingeistige Lösung zu dem auf dem Wasser schwimmenden abgehobenen Oel gegeben. Nach Verdunsten des Alkohols und Waschen mit Wasser hinterblieb ein Oel, welches getrocknet und rectificirt, bei 240—250° C. kochte und aus $C_{14}H_{15}S_2$ bestand.

				Berechnet.
C	65,31	65,42		64,12
H	11,22	11,26		11,46
S	—	—	23,72	24,42

Das ist die Zusammensetzung des Oenanthylbisulfids; aber der Verf. zieht es vor, ihm vorläufig die Formel $C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}S_2\\(C_4H_5)\end{matrix}\right.$ zu geben und es als *Amylenbisulfäthid* zu bezeichnen.

In Bezug auf die Bestimmung des Schwefels in den Analysen ist zu bemerken, dass der Verf. dieselbe mittelst chlorsauren Kalis und Zinkoxyds (statt des $\dot{N}a\ddot{C}$ oder $\dot{M}g\ddot{C}$) in einer 20 Zoll langen Verbrennungsröhre ausführte, von welcher die letzten 8 Zoll kalt gehalten wurden. Dadurch vermindert man den Angriff des Glases und die lästige Abscheidung der Kieselsäure.

XXX.

Zersetzung des cyanursauren Aethers.

Bekanntlich liefern sowohl der cyansaure wie der cyanursaure Aether bei der Destillation mit Kalihydrat Aethylamin und Kohlensäure. Diese Producte sind aber nach

A. W. Hofmann (*Chem. News. No. LXXXIV*) nur das E resultat der Zersetzung; denn wenn man die Einwirku successiv vor sich gehen lässt, erhält man noch zwei int mediäre Producte, von denen das eine indifferenter, (andere basischer Natur ist. Diese Zerlegung veransch(licht sich folgendermaassen:

$$C_6(C_4H_5)_3N_3O_6 + 2\dot{H} = C_2O_4 + C_4H_2(C_4H_5)_3N_3O_4$$

Cyanurs. Aether. — Indifferenter Körper.

$$C_4H_2(C_4H_5)_3N_3O_4 + 2\dot{H} = C_2O_4 + C_2H_4(C_4H_5)_3N_3O_2$$

Die Base.

$$C_2H_4(C_4H_5)_3N_3O_2 + 2\dot{H} = C_2O_4 + 3.((C_4H_5)H_2N)$$

Aethylamin.

Der indifferente Körper ist zuerst von Limpricht u Habich beobachtet (s. dies. Journ. LXXVI, 346).

Augenscheinlich muss auch die Cyanursäure nach d Verf. ähnliche Zersetzungsstadien durchlaufen, ehe sie Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Die dabei postulir Zwischenproducte sind auch bekannt, nur hat man noch nicht aus der Cyanursäure gewonnen; sie sind Biu und Guanidin:

$$C_6H_3N_3O_6 + 2\dot{H} - 2\ddot{C} = C_4H_5N_3O_4$$

Cyanursäure. — Biuret.

$$C_4H_5N_3O_4 + 2\dot{H} - 2\ddot{C} = C_2H_7N_3O_2$$

Guanidin.

$$C_2H_7N_3O_2 + 2\dot{H} - 2\ddot{C} = 3.(NH_3)$$

Auch in anderen vom Cyan abgeleiteten Verbindun ist eine analoge successive Umwandlungsweise bem(bar, z. B.:

$$C_6H_6N_6 + 2\dot{H} - NH_3 = C_6H_5N_5O_2$$

Melamin. — Ammelin.

$$C_6H_5N_5O_2 + 2\dot{H} - NH_3 = C_6H_4N_4O_4$$

Ammelid.

$$C_6H_4N_4O_4 + 2\dot{H} - NH_3 = C_6H_3N_3O_6$$

Cyanursäure.

Wenn cyansaurer Aether tropfenweis mit Aether-Na in Berührung gebracht wird, entsteht unter heftiger

wirkung cyanursaurer Aether. Erhitzt man das Gemisch des letzteren mit Aether-Natron allmählich, so destillirt unter Entweichen von Aethylengas Alkohol, Aethylamin, ein in Wasser schwer lösliches Oel und eine ölartige Base von hohem Siedepunkt über. Die letztere bildet zum Theil gut charakterisirte Salze, unter denen das Platin- und Golddoppelchlorid die Zusammensetzung

$$C_{14}H_{17}N_3HCl + PtCl_2$$
$$C_{14}H_{17}N_3HCl + AuCl_3$$

besitzen. Die freie Base hält 1 Molekül Wasser mit beträchtlicher Verwandtschaft zurück und besteht aus

$$C_{14}H_{19}N_3O_2 = C_{14}H_{17}N_3\dot{H}_2.$$

Diese Phase der Einwirkung lässt sich auf folgende Art erklären:

$$4.(C_4H_5NaO_2) - 4.(C_4H_4) = 4.(\dot{N}a\dot{H})$$
Aethernatron.

$$C_{18}H_{15}N_3O_6 + 4.(\dot{N}a\dot{H}) = 4.\dot{N}a\ddot{C} + C_{14}H_{19}N_3O_2.$$
Cyanurs. Aether.

Ob die neue Base rationell als ein Diamin $[(C_2N)(C_4H_5)_3H_2]N_2$ oder als ein Triamin $[C_2(C_4H_5)_3H_2]N_3$ anzusehen sei; lässt der Verf. unentschieden. Er betrachtet sie aber in der Aethylreihe als das dem Cyantriphenylamin in der Phenylreihe (s. dies. Journ. LXXVII, 191) entsprechende Glied, und darnach wäre es ein Diamin. Indessen scheint der Verf. jetzt auch über die rationelle Formel jener Base aus der Phenylreihe schwankend zu sein, da er für sie die Alternative aufstellt entweder $[(C_2N)(C_{12}H_5)_3H_2]N_2$ oder $[C_2(C_{12}H_5)_3H_2]N_3$.

Das Methyluramin Dessaignes' (s. dies. Journ. LXVII, 32) und das Guanidin Strecker's betrachtet der Verf. als den vorigen analoge Verbindungen. Denn das Guanidin giebt bei Behandlung mit Salpetersäure Ammoniak und Harnstoff $(C_2H_5N_3\dot{H}_2 = NH_3 + C_2H_4N_2O_2)$ und die obige Aethylbase bei der Destillation Aethylamin und Diäthylharnstoff $(C_{14}H_{17}N_3\dot{H}_2 = (C_4H_5)H_2N + C_2H_2(C_4H_5)_2N_2O_2)$.

XXXI.
Ueber einen neuen blauen Farbstoff aus Baumwollenkernöl

hat Fried. Kuhlmann (*Compt. rend. t. LIII, p.* 444) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, die wir im Auszuge mittheilen.

Das rohe Oel der Baumwollenkerne*) wird durch anhaltende Behandlung mit warmer Lösung von kohlensaurem Natron oder Kalkmilch gereinigt, wobei sich eine pechartige Masse abscheidet. Dieselbe ist eine Verbindung der veränderlichsten Theile des Oels mit den alkalischen Basen, eine Art Seife von brauner Farbe, klebrig und consistenter bei Behandlung mit Kalk als mit Natron.

Das Oel, welches sich leicht davon abscheidet, macht fast den vierten Theil des Rohmaterials aus und wird durch Chlorkalk und schwache Salzsäure völlig entfärbt. Aus den Abgängen dagegen werden durch Destillation die Fettsäuren gewonnen. Sie werden zu dem Zwecke einige Stunden mit Schwefelsäure von 10° B. gekocht, der dabei sich bildende ölige Theil durch Decantation abgeschieden und zur Vertreibung aller wässrigen Beimengung nochmals gekocht. Bei dieser Operation concentrirt sich die darin noch vorhandene Säure und es entwickelt sich ein wenig schweflige Säure, während sich am Boden des Gefässes eine ziemlich intensiv blaugrüne Masse abscheidet, die beim Erkalten fest wird. Der davon getrennte flüssige Theil ist grün gefärbt und giebt bei der Destillation mit Wasserdamp von 260° ungefähr 65 p.C. von den rohen Fettsäuren. Im Destillationsapparat bleibt eine schwarze glänzende Masse zurück, die beim Erkalten dieselbe Consistenz annimmt wie die Rückstände der Destillation des Gastheers.

Wenn man den oben erwähnten blaugrünen Rückstand mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so nimmt

*) Der Verf. erhielt dasselbe von dem Fabrikanten Richard in Dünkirchen.

ꝛe eine sehr intensiv-blaue Farbe an, die grüne Färbung verschwindet vollständig, und zwar schneller in der Wärme als bei gewöhnlicher Temperatur. Die gleiche Wirkung zeigen concentrirte Phosphorsäure und Salzsäure.

Zur Reindarstellung dieses blauen Farbstoffs giebt der Verf. folgendes Verfahren an:

Die Abgänge von Baumwollenkernöl oder besser noch die Abgänge, welche bei Behandlung des Oeles behufs der Destillation bleiben, werden 5—6 Stunden mit 3—4 p.C. concentrirter Schwefelsäure auf 100° erwärmt, bis die anfänglich grüngefärbte Masse schwarzblau geworden ist. Diese blaue Masse enthält 48 p.C. Fettsäuren, ein wenig freie Schwefelsäure, schwefelsaures Natron und schwefelsauren Kalk. Man entfernt zuerst durch anhaltendes Waschen mit warmem Wasser die letztern Verbindungen; am vollständigsten gelingt diess durch Auflösen der einmal gewaschenen Masse in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser. Aus dem erhaltenen Niederschlag zieht man alsdann durch mehrmaliges Waschen mit Steinöl die Fette aus, wobei sich, so lange Fett vorhanden ist, etwas blauer Farbstoff löst, während derselbe absolut unlöslich in Steinöl ist, sobald alles Fett durch dasselbe entfernt ist.

Den auf solche Weise dargestellten Farbstoff betrachtet der Verf. als chemisch rein, er ist nicht krystallisirbar; beim Verbrennen giebt er keine Asche und ist nun auch nicht mehr so flüssig in der Wärme, wie das mit öligen Substanzen gemischte rohe Product. Letzteres ist sehr löslich in Alkohol, Aether, ebenso in Alkalien, wodurch es dunkelgrün gefärbt wird.

Von der reinen Substanz lösen sich in 90gräd. Alkohol bei 20° nur 1,3 p.C., in Aether 12 p.C. Aus den warmen Lösungen scheidet sich der Farbstoff in nicht krystallinischen Körnern ab. Der Farbstoff ist in alkalischen Lösungen in der Kälte unlöslich, bei anhaltendem Kochen löst sich etwas und die Flüssigkeit färbt sich schwach grün; diese Lösung wird aber durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure entfärbt, unter Ausfällung der neuen Verbindung mit der ursprünglichen schönen blauen Farbe. Man kann den aus der alkoholischen Lösung durch Wasser oder

aus der alkalischen durch Säuren in Flocken gefällt Farbstoff leicht sammeln durch Zugiessen von Aether, rin sich der Farbstoff auflöst und nun als obenaufschwimmende Schicht abgenommen werden kann.

Der neue Farbstoff ist endlich etwas löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Berührung mit concentter Schwefelsäure löst er sich mit Purpurfarbe, fällt ab durch Zusatz von Wasser wieder mit blauer Farbe heraus. Phosphorsäure, Salzsäure und Essigsäure verändern ihn selbst beim Kochen nicht.

Bei anhaltendem Kochen mit Alkohol oder Aether oder bei mehrwöchentlicher Berührung in der Kälte mit denselben wird der Farbstoff zuerst grün, endlich braun; noch rascher wird er durch Terpentinöl verändert, beim Kochen damit augenblicklich und ebenso nur weniger energisch wirkt Sehwefelkohlenstoff.

Wahrscheinlich wird diese Veränderung durch eine Oxydation bedingt, denn reducirende Agentien, wie Wasserstoff im statu nascendi, schweflige Säure, Eisenoxydul, Zinnoxydul, arsenige Säure verändern den Glanz des Farbstoffes nicht, während oxydirende Körper, wie Salpetersäure, Chromsäure, Eisenchlorid, Chlor, Jod, Brom ihn bald zersetzen.

Der reine Farbstoff entzündet sich beim Erhitzen auf dem Platinbech und giebt eine schwer verbrennliche voluminöse Kohle, jedoch keine Asche.

Mit einem Gemenge von Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd verbrennt, gab der bei 100⁰ getrocknete Farbstoff bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	Mittel.		
C	70,46	70,02	70,24	C_{34}	69,87
H	8,17	8,54	8,35	H_{24}	8,22
O	21,37	21,44	21,41	O_8	21,91

welche der Formel $C_{34}H_{24}O_8$ ziemlich gut entsprechen.

Obwohl der Verf. die neue Substanz nicht im krystallisirten Zustand hat erhalten können, weder durch Sublimation (selbst in der Leere), noch durch langsames Erkalten der alkoholischen oder ätherischen Lösung, betrachtet er sie doch als eine bestimmte organische Verbindung, um so

mehr, als es ihm gelang, einige Zersetzungsproducte derelben mit Salpetersäure, Chlor, Jod etc. darzustellen.

Wenn man den gepulverten Farbstoff nach und nach concentrirte Salpetersäure einträgt, so bildet sich bald e feste gelbe Masse, die man zur vollständigen Umwandg mit etwas neuer Salpetersäure zusammenreiben muss. : auf solche Weise erhaltene *Nitroverbindung* ist unlöslich Wasser, löslich in Alkohol und Aether und scheidet sich aus beim Erkalten körnig ab. Nach gutem Waschen Wasser zeigt dieses Product die Eigenschaften einer ıre, es ist leicht löslich in alkalischen Lösungen und 'd daraus durch Säuren unverändert wieder gefällt. Ihre sung in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd l mit essigsaurem Bleioxyd klebrige Niederschläge. Die alyse der bei 100° getrockneten Nitroverbindung gab die hlen $C = 60,28$; $H = 6,76$, entsprechend der Formel $_{ı}(H_{23}NO_4)O_8$, welche $C = 60,51$; $H = 6,82$ erfordert. Die alyse dieses Nitroproducts ist eine Bestätigung für die rmel des blauen Farbstoffs, denn:

$$C_{34}H_{24}O_8 + NO_5HO = C_{34}(H_{23}NO_4)O_8 + 2HO.$$

Auch mit Chlor giebt der Farbstoff ein gut charakisirtes Zersetzungsproduct. Man leitet zur Darstellung sselben Chlorgas durch die alkoholische Lösung des Farbffs bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Das entehende Product ist weniger löslich in Alkohol als der sprüngliche Farbstoff und scheidet sich daraus in gelben, eichfalls nicht krystallinischen Flocken ab. Das zweimal s Alkohol abgeschiedene Product gab 11,47 p.C. Chlor, e Formel $C_{34}(H_{23}Cl)O_8$ erfordert 10,87 p.C.

Die jodirte und bromirte Verbindung hat ohne Zwei eine ähnliche Zusammensetzung, konnte aber auch nicht ystallisirt erhalten werden.

Alle diese Verbindungen sind Säuren, keine gab aber t Basen krystallisirbare Salze.

Ein Kalksalz, durch Eintröpfeln von alkoholischer Löng des blauen Farbstoffs in Chlorkalklösung erzeugt, woi die blaue Farbe augenblicklich verschwindet, bildete ıen gelben amorphen Niederschlag, unlöslich in Alkohol

und Aether, war aber schwierig zu reinigen und gab der Analyse keine constanten Zahlen für Chlor und K

Alle diese Angaben bestätigen jedoch nach der An sicht des Verf. die Existenz einer neuen bestimmten org nischen Verbindung, die durch einen Theil ihrer Ei schaften sich dem Indigo und dem Chlorophyll anschlie

Versuche des Verf., den neuen Farbstoff in der F berei anwendbar zu machen, ergaben bis jetzt leider k günstiges Resultat. Mit alkoholischer Lösung des Farbst gefärbte Stoffe wurden schon nach kurzer Zeit an der L grünlich und endlich braungelb, offenbar in Folge von Ox dation, denn im Dunkeln oder in Kohlensäuregas auf wahrte gefärbte Stoffe blieben unverändert. Ebenso u günstig fielen die Versuche unter Mitanwendung von Bei mitteln aus.

Bei directer Einwirkung von Schwefelsäure auf unge reinigtes Baumwollenkernöl und auf die Baumwollen kerne selbst erhielt der Verf. keine blaue Färbung. Die holzige Kapsel, welche diese Kerne umschliesst, wird durch die Schwefelsäure verkohlt; alkalische Lösungen ziehen einen gelben Farbstoff aus, der an der Luft violett wird und durch Säuren in Form brauner Flocken wieder ausfällt.

XXXII.

Ueber krystallisirtes Silberoxyd und kohlensaures Silberoxyd.

Von

Hermann Vogel.

(Aus den Berichten der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften. August 1862.)

Der Verfasser fand, dass sich beim Verdunsten einer ätzkali- oder ätznatronhaltigen ammoniakalischen Silbersalzlösung eine violette, am Lichte dunkel werdende glänzende

flittrige Masse absetzt; diese Masse ist *krystallisirtes Silberoxyd.* Zur Bereitung desselben bediente sich der Verf. einer Flüssigkeit, die er folgendermaassen darstellte:

Er löste 1 Grm. salpetersaures Silberoxyd in 15 Grm. Wasser, setzte dazu 1,156 reines Natronhydrat, in 20 Theilen Wasser gelöst, und fügte alsdann tropfenweise Ammoniak hinzu, bis das gefällte Silberoxyd wieder gelöst war.

Lässt man diese Flüssigkeit an der Luft verdunsten, so überzieht sie sich mit einer glänzenden violetten Haut von krystallisirtem Silberoxyd. Die Krystallform desselben kann man am besten im Entstehungszustande beobachten, wenn man einige Tropfen der Silberlösung auf ein Uhrglas bringt und bei 250facher Vergrösserung unterm Mikroskop betrachtet. Der Verf. hat so folgende Formen beobachtet:

1) *Vierstrahlige Sterne.* Diese bestehen aus einem rechtwinkligen, gleicharmigen, undurchsichtigen Kreuz, von dem parallel eng aneinander liegende mit bläulich grauem Lichte durchsichtige Aeste auslaufen. Diese Formen bilden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und ziehen auf derselben schwimmend in grosser Anzahl durch das Gesichtsfeld. Mit der Zeit werden sie gross genug, um mit der Loupe erkannt werden zu können, und zeigen dann das Ansehen von Oktaëdern.

2) *Kreuze*, welche aus drei sich rechtwinklig durchschneidenden Aesten bestehen, und sich am besten mit dem Axenkreuz des regulären Systems vergleichen lassen. Diese Kreuze bilden sich hauptsächlich am Grunde des Glases. An die Aeste desselben setzen sich allmählich seitliche Arme rechtwinklig an und bilden so wahre gestrickte Formen.

3) *Dreistrahlige Sterne*, deren Strahlen einen Winkel von 120° mit einander bilden, beim Fortwachsen Ansätze parallel den ursprünglichen Strahlen erhalten und so schöne regelmässig baumförmige Formen bilden. Die drei Hauptstrahlen sind oft keulenförmig und zeigen am Kreuzungspunkte mitunter eigenthümliche Ausfüllungen der Winkel, die durchsichtiger erscheinen als die Strahlen.

4) *Sechsstrahlige Sterne*, sie bestehen aus lauter en einander liegenden Leisten und haben ganz das Ans zweier durcheinander gewachsener Tetraëder, die um Winkel von 60⁰ gegen einander gedreht sind. Ein Tetra herrscht gewöhnlich vor. Diese letzte Form beobach der Verf. hauptsächlich bei ammoniakarmen Flüssigkeit

Die unter 3) und 4) beschriebenen Krystalle sind zu Theil Zwillingsbildungen, zum Theil aber auch Form der ersten und zweiten Art in der Richtung der rhom boëdrischen Zwischenaxe gesehen.

Der ganze Habitus der hier beschriebenen Gestalten, die gleichartige Ausbildung nach drei auf einander senk rechten Richtungen, die namentlich bei den gestrickten Formen sub 2) sehr schön hervortritt, endlich die sub 3) beschriebenen Zwillingsgestalten sprechen dafür, dass diese Formen dem *regulären Systeme* angehören.

Beim *langsamen* Verdunsten der Flüssigkeit kann man auch von den unter 2), 3) und 4) beschriebenen Formen Krystalle erhalten, deren Gestalt sich schon mit der Loupe leicht erkennen lässt. Das Licht polarisiren diese Krystalle nicht. Lässt man sie längere Zeit am Lichte liegen, so werden sie dunkel, fast schwarz. Hierbei werden die Krystalle zum Theil zu *Silberoxydul* reducirt und geben alsdann mit Salzsäure ein *violettgefärbtes*, silberchlorürhaltiges Chlorsilber. Sie ziehen leicht Kohlensäure an der Luft an und brausen alsdann mit Säuren. Eine bereits am Licht etwas veränderte Probe bestand aus

6,704 O
93,329 Ag.

Mit dem hier beschriebenen krystallisirten Silberoxyd kennt man nunmehr drei Modificationen dieses Körpers:

1) unkrystallinisches *braunes* Silberoxyd, durch Fällung von Silberoxydsalzlösungen mit Aetzalkalien erhalten;

2) unkrystallinisches *schwarzes* Silberoxyd, durch Kochen von Chlorsilber mit Aetzalkalien erhalten (Gregory, Liebig's Ann. XLVI, 239);

3) *krystallisirtes violettes* Silberoxyd, dessen Darstellung oben beschrieben worden ist.

Hat die Flüssigkeit, aus der sich das krystallisirte Silberoxyd ausscheidet, wochenlang an der Luft gestanden, so hört die Bildung des Oxyds auf, und an dessen Stelle erscheinen durchsichtige citrongelbe Nadeln, die sich mit der Zeit vermehren und vergrössern. Diese gelben Nadeln sind *krystallisirtes kohlensaures Silberoxyd*. Sie bilden sich auch beim Verdunsten einer *kalifreien* ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd oder reinem Silberoxyd. Aus der letzten Flüssigkeit scheidet sich jedoch auch etwas unvollkommen krystallisirtes violettes Oxyd ab.

Die gelben Krystalle, die man so erhält, sind bei weitem [illegible]cht so schön ausgebildet, als die oben beschriebenen Sil[illegible]roxydkrystalle, so dass es dem Verf. erst nach vielen [illegible]ederholten Versuchen gelang, Formen zu finden, die eine [illegible]here Deutung zuliessen.

Die wichtigsten, von ihm im Laufe der Zeit [illegible]en Gestalten sind folgende:

1) Lange theils einzeln liegende, theils sich [illegible] [illegible]rchkreuzende keulenförmige Nadeln, [illegible] [illegible]de oft durch zwei Flächen zugeschärft [illegible] [illegible]inkel von 120° mit einander bilden.

2) Langgezogene regelmässig sechs[illegible] [illegible]t abgestumpften Ecken und zarter Längs[illegible] [illegible]ombenförmige Tafeln, deren stumpfer Winkel [illegible] [illegible]gt. Diese Tafeln sind oft in der Richtung ihrer [illegible] [illegible]agonale an einander gereiht und zeigen [illegible] [illegible]ade Abstumpfung der Winkel.

3) *Federförmige Gestalten;* diese erhielt der [illegible] [illegible]hreren Versuchen gross genug, um mit blossem [illegible] [illegible]annt werden zu können; sie bilden sich [illegible] [illegible]m Verdunsten der oben beschriebenen Silber[illegible] [illegible]tunter sieht man mehrere solcher Federn [illegible] [illegible] einem Punkte auslaufen. Jede dieser [illegible] [illegible] rhomboidischen Tafeln, deren stumpfer [illegible] [illegible]rägt. Diese Tafeln stossen mit ihren kurzen [illegible] Winkeln von 120° in einer freien Linie [illegible] [illegible]ichsam die Rippe der Feder bildet [illegible] [illegible] der Verf. sich unter Winkeln von 120° [illegible] [illegible] spitzen Winkel der Tafeln erscheinen [illegible]

abgestumpft; sie bilden dann ähnliche sechsseitige Form wie die unter 2) beschriebenen.

4) *Rhomboëder*. Diese bilden sich am häufigsten der Lösung des reinen Silberoxyds in Ammoniak. Sie sitzen mit der Endecke meistens auf dem Boden des Glases worauf sie sich gebildet haben, fest. Der Winkel dieser Rhomboëder kommt, wie man durch Vergleichung mit einem Kalkspathmodell beobachten kann, dem Kalkspathwinkel sehr nahe, was den Verf. aber keineswegs veranlasst, beide Körper für isomorph zu erklären. Ausser diesen Rhomboëdern sieht man regelmässige dreiseitige Tafeln, die jedenfalls Rhomboëderabschnitte sind.

Zur Beobachtung dieser Gestalten lässt man am besten eine kleine Portion von irgend einer der oben genannten Flüssigkeiten auf einem Uhrglase völlig verdunsten und betrachtet sie dann unter dem Mikroskop bei 250facher Vergrösserung. Die unter 3) beschriebenen regelmässig baumförmig erscheinenden Gestalten könnten der Vermuthung Raum geben, dass die Krystalle regulär seien. Die Krystalle polarisiren aber das Licht, ein Beweis, dass sie nicht regulär sind. Das unverkennbare Auftreten von Rhomboëdern und der ganze Habitus der übrigen Gestalten spricht dafür, dass sie dem *hexagonalen Systeme* angehören.

Mit blossem Auge betrachtet, stellen die Krystalle zarte gelbe, perlmutterglänzende durchsichtige Blättchen dar, die mit bläulichem Lichte fluoresciren. Sie behalten jedoch ihre gelbe Farbe nicht lange, sondern färben sich unter Einfluss des Lichts bald grau. Die so veränderten Krystalle werden durch Salzsäure violett; ein Beweis, dass durch das Licht eine Reduction zu *Silberoxydul* stattgefunden hat.

Mit Kalilauge werden sie unter Abscheidung von Silberoxyd braun, ebenso beim Erhitzen auf 200°. Ihren Silbergehalt bestimmte der Verf. durch Glühen einer gewogenen Menge des Salzes und fand ihn = 21,65 p.C. Die Theorie verlangt für das neutrale kohlensaure Silberoxyd einen Silbergehalt von 21,74 p.C.

Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass Silberoxyd und kohlensaures Silberoxyd aus ihren ammoniakalischen Lösungen unter Beobachtung gewisser Vorsichts-

...ssregeln eben so leicht krystallisirt erhalten werden ...nnen, als Chlorsilber. Dass aus der oben beschriebenen ...kalihaltigen ammoniakalischen Silbersalzlösung zuerst ...beroxyd, später kohlensaures Silberoxyd ausschiesst, ist ...ht zu erklären. Kali (oder Natron), Ammoniak und ...beroxyd ziehen alle drei Kohlensäure aus der Luft an. ...s so gebildete kohlensaure Silberoxyd wird aber leicht ...rch Aetzkali unter Ausscheidung von Silberoxyd zer...tzt. So lange als freies Kali oder Natron in der Flüssig...it ist, kann sich nur Silberoxyd, kein kohlensaures Sil...roxyd abscheiden. Die Bildung des letztern beginnt ...t, wenn das Kali mit Kohlensäure gesättigt ist. Das ...li spielt demnach in diesen Versuchen eine wichtige ...lle; fehlt es, d. h. nimmt man *reine* ammoniakalische ...ungen von Silberoxyd, so erhält man kein, oder doch ... wenig Silberoxyd, sondern fast nur kohlensaures Sil...oxyd.

Faraday giebt an (*Quart. Journ. of Sc. IV*, 268), dass durch Verdunsten einer ammoniakalischen Silberoxyd...ung *Silberoxydul* erhalten habe. Die von ihm gefundene ...sammensetzung (108 Ag und 5,4 O) beweist jedoch, dass ...ses sogenannte Silberoxydul ein Gemenge von Oxydul ...d Oxyd ist, das seinen Oxydulgehalt jedenfalls dem Ein...sse des Lichts verdankt.

XXXIII.
Ueber die Metallurgie des Platins.

Von

H. Deville u. **H. Debray.**

(Compt. rend. t. LIV, p. 1139.)

Einer von uns hat die früher von uns beschriebenen ...rfahrungsarten*) mit grossem Erfolge bei dem geschick...n Fabrikanten Matthey in London angewendet gesehen.

*) *An. de Chim. et de Phys. 3 sér. t. LVI* u. *LXI.*

Er wohnte der Darstellung eines Platinbarrens von
Kilogrm. bei, der in einem Ofen aus Kalk mittelst Leuchtgas
Sauerstoff geschmolzen wurde. Diese Masse wurde so flü
dass das Metall alle Theile der Form genau ausfüllte.
Versuch dauerte 4 Stunden, wovon 2 Stunden zum Anh
des Ofens verwendet wurden. Der Anblick dieser blende
flüssigen Metallmasse ist ausserordentlich interessant. M
they wendete zu dieser grossen Operation die Gasom
an, welche gewöhnlich zum Schmelzen von 20—25 Kilog
dienen, die er täglich braucht. Zur Bereitung des Sa
stoffs bediente er sich nicht wie gewöhnlich des Braunst
und der Schwefelsäure, sondern des chlorsauren Kalis,
von er 22 Kilo mit dem gleichen Gewicht Braunstein
mischt ohne besondere Vorsichtsmassregel zersetzte. D
Sauerstoffgas entwickelt sich ausserordentlich rasch; si
aber die Abzugsröhren weit genug, so ist keine Explosi
zu befürchten, es findet sogar kaum merkliche Zunahme d
Drucks in dem Apparate statt.

Man wendet jetzt zum Giessen des Platins ein von Heraeus in Hanau erfundenes und mit vielem Erfolg in London versuchtes Verfahren an. Heraeus, unterstützt von seinem Lehrer Wöhler hat die von uns angegebenen Verfahrungsarten zur Behandlung des Platins angenommen und auch schon vereinfacht. Er giesst das Platin in Formen von geschmiedetem Eisen, welche wir nicht mehr anwendeten und vermeidet die aus der Schmelzbarkeit des Eisens entspringenden Uebelstände durch Einlegen eines Platinblechs von 1 Mm. Dicke auf den Boden des Eingusses. Mit diesem kommt das geschmolzene Platin deshalb zunächst in Berührung und es sind seine Barren sehr dicht und blasenfrei.

Nach in England gemachten Erfahrungen sind die aus gegossenem Platin gefertigten Kessel zur Schwefelsäurefabrikation viel dauerhafter als solche aus geschmiedetem. Das nach Wollaston's Methode bereitete Platin ist porös und lässt oft die heisse Säure durchsickern. Auch enthält die aus Natronsalpeter bereitete Schwefelsäure oft etwas Chlor, wodurch das Gold der Löthstellen in der Platinblase leicht angegriffen wird. Man sollte daher als Loth das mittelst

seres Knallgas-Löthrohrs geschmolzene Platin anwenden, ie es in England schon längst geschieht, was auch schon gen des Preises des Goldes im Vergleich zu Platin emhlenswerth ist. Matthey hat Röhren nach diesem Verren verfertigt die ohne Fehler ausgezogen werden konn, ebenso wenden diese Methoden Desmoutis, Chapuis d Quennessen mit Vortheil bei geschmolzenem Plaan.

. Wegen des hohen Preises der Platinblasen concentriren iele Fabrikanten die Schwefelsäure jetzt in Glasgefässen. England werden schon $\frac{7}{10}$ der concentrirten Schwefelsäure Glasgefässen bereitet, deren Ankauf und Unterhaltung aum die Hälfte beträgt von den jährlichen Zinsen, welche ine Platinblase erfordert. Um diesen Nachtheil für die Platinindustrie zu beseitigen, muss man es möglich machen, und in England ist diess schon geschehen, den Fabrikanten Platinblasen zu liefern, deren Preis höchstens $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{6}$ der bisherigen Apparate beträgt und mit denen in 24 Stunden 2—4 Tonnen Schwefelsäure concentrirt werden können.

Dieser Fortschritt hängt aber auch von der russischen Regierung ab, die zuerst bemüht war die Platinindustrie zu heben. Nach der von Jaunez ertheilten Auskunft könnte die Ausbeute der Platinerze im Ural leicht auf das Dreifache gesteigert werden, wenn der Handel damit von allen Hindernissen befreit würde. Das Platin würde dann natürlich sehr im Preise sinken und könnte in vielen Fällen angewendet werden, wo man es jetzt meiden muss.

Wir haben früher auf die Vortheile aufmerksam gemacht, welche in gewissen Fällen die Anwendung der Platin-Iridiumlegirungen gewährt, besonders der natürlichen Legirung, welche durch directes Schmelzen der Erze in einer oxydirenden Atmosphäre entsteht. Um nun die Einführung des Iridiums in das Platin zu erleichtern, suchten wir ein billiges Verfahren der Gewinnung des Iridiums aus den Rückständen der Platinfabrikation nach Wollaston, welche sich in den Fabriken ziemlich angesammelt haben. Wir nehmen 100 Th. Osmium-Iridium oder solche Rückstände, 100 Th. salpetersauren Baryt und 200 Th. Baryt, pulverisiren das Ganze, mengen es innig und bringen es in einen rothglühen-

den thönernen Tiegel. Die schwarze und gefrittete Masse wird abermals pulverisirt und in kleinen Mengen in kaltes Wasser geschüttet bis alles gut befeuchtet ist. Man giesst nun vorsichtig Salpetersäure hinzu und erwärmt im Sandbad, entweder vor einer gut ziehenden Esse oder, wenn die Dämpfe der Osmiumsäure gesammelt werden sollen, in einem Destillirapparat mit einer Ammoniak enthaltenden Vorlage. Ist aller Geruch nach Osmiumsäure verschwunden und soviel Salpetersäure zugesetzt, dass die Masse ganz flüssig ist, so setzt man sehr wenig Salzsäure zu bis alle Theile der Flüssigkeit deutlich gelblichroth sind. Man erhitzt nun abermals und giesst auf einen mit Schiessbaumwolle verstopften Trichter oder in eine Zuckerform. Die langsam abfliessende Flüssigkeit enthält die Chloride von Platin, Iridium und Rhodium, sowie die Salze der gewöhnlichen Metalle, während auf dem Trichter der in der sauren Flüssigkeit unlösliche salpetersaure Baryt zurückbleibt. Nach dem Auswaschen mit etwas Wasser, ähnlich wie beim Decken des Zuckers ist derselbe fast rein, er enthält nur ein wenig nicht zersetzte Substanz, und kann zu andern Operationen verwendet werden Seine Menge betrug 474 Theile.

Aus der die edlen Metalle enthaltenden Flüssigkeit entfernt man die Spuren von Baryt mit Schwefelsäure und behandelt sie nach dem von uns a. a. O. beschriebenen Verfahren.

Wir erhielten so mit 3 Proben, die durch Eisen aus den bei den Fabrikationen des Platins erhaltenen Flüssigkeiten gefällt waren:

	I.	II.	III.
Iridium mit Platin	33,1	38,7	52,9
Rhodium	20,0	5,9	8,1
Palladium	0,2	—	—
Osmium, gewöhnliche Metalle und Verlust	46,7	55,4	39,0
	100,0	100,0	100,0

Die Menge der nicht angegriffenen Substanz betrug für I. 0,15 p.C., für II. 0,2 und für III. war sie unwägbar. Matthey hat den in England theuren Baryt, dessen Zusatz wir zur Verringerung der Schmelzbarkeit des Gemisches

nöthig hielten, durch den wohlfeileren salpetersauren Baryt selbst ersetzt.

Obige Zahlen zeigen aber zugleich, dass die von Claus (dies. Journ. LXXXV, p. 129 resp. 157) ausgesprochene Vermuthung, das Rhodium wäre in unsern Analysen, die sich auf dasselbe Verfahren gründen, nicht vollständig durch Baryt löslich geworden nicht begründet ist. Claus glaubt, dass wir das braune Salz, $Ru_2Cl_2,2KCl$, mit dem von ihm entdeckten rosa Salz, das eine ganz andere Zusammensetzung hat, verwechselt hätten. Thatsache ist nur, dass ein kleiner Theil seines braunen Salzes uns rosa erschien und wir es beschrieben haben, wie wir es sahen. Unsere Analysen, sowie alle übrigen Angaben stimmen aber vollkommen mit den seinigen überein und wir haben offenbar dasselbe schwer darzustellende braune Salz $Ru_2Cl_3,2.KCl$ untersucht, für welches in unserer Abhandlung durch einen Druckfehler die Formel $Ru_2Cl_2,2.KCl$, angeführt ist.

XXXIV.

Ueber die künstliche Bildung einiger Silicate, wie Levyn etc.

1) Wenn man nach H. Deville (*Compt. rend. LIV. p.* 324) eine Lösung von kieselsaurem Kali und von Natronaluminat, in welchen der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Thonerde im Verhältniss 2 : 1 vorhanden ist, zusammen bringt, so wird dieses Gemisch in der Kälte fest, erhitzt man es aber in zugeschmolzenen Röhren von starkem Glas bis 170°, so wird das Gemisch zu klarer Flüssigkeit und man kann durch einfache Decantation kleine hexagonale tafelförmige Krystalle daraus erhalten. Diese zeigen im polarisirten Lichte die farbigen Ringe und das schwarze Kreuz, was für rhomboëdrische Form spricht. Sie geben in der Röhre Wasser, schmelzen vor dem Löthrohr zur klaren farblosen Perle, die von Säuren angegriffen wird und haben die Form und Zusammensetzung des *Levyn*.

		Sauerstoff.	Levyn nach Damour.	
Kieselsäure	44,7	6	45,04	6
Thonerde	21,5	3	21,04	3
Kalk	0,9		9,72	
Natron	5,5	1	1,42	1
Kali	8,6		1,63	
Wasser	19,7		17,49	6
	100,9		99,34	

Damour fand etwas mehr Wasser, wohl in Folge der hygroskopischen Eigenschaften der Zeolithe.

Die alkalische Flüssigkeit, in welcher sich die Krystalle gebildet hatten, enthielt keine Thonerde und nur Spuren von Kieselsäure, welche wohl aus dem Glase nach Bildung der Hauptsubstanz in Lösung gegangen sein mochten.

2) Wird dieselbe Mischung höher erhitzt, so giebt sie nur krystallinische Kieselsäure, die schwierig von ein wenig Levyn zu trennen ist, der die Zusammensetzung hat:

Thonerde, Alkalien etc.	7,6
Kieselsäure	92,4
	100,0

Die Flüssigkeit in der Röhre enthält viel Natron- und Kalialuminat. Dieser Versuch scheint zu beweisen, dass man unter diesen Umständen keine Feldspäthe (Orthoklas oder Albit) wird erhalten können. Die Kieselsäure trennt sich von der Thonerde, um zu krystalliren.

3) Aendert man die relativen Verhältnisse von Kieselsäure und Thonerde, so werden auch die Resultate andere. Kieselsaures Kali und Kalialuminat werden zusammengemischt gallertartig und geben bei 200° im verschlossenen Gefäss erhitzt einen krystallinischen Sand, welcher folgende Zusammensetzung hat:

		Sauerstoff.	Phillipsit von Damour.
Kieselsäure	46,3	8	48,41
Thonerde	22,7	3	22,04
Kalk	0,3		8,49
Natron	0,7	1	
Kali	16,2		6,19
Wasser	14,5	6 bis 8	15,60
	100,7		100,73

Wiegt in diesem Gemenge die Thonerde vor, so entsteht eine andere, wie es scheint nicht krystallinische Verbindung:

		Sauerstoff.	Ittnerit (Gmelin).	
Kieselsäure	34,1	4	Kieselsäure	34,02
Thonerde	28,9	3	Thonerde	28,40
Kali	24,8	1	Kalk	7,27
Wasser	11,5	3 (?)	Natron	12,15
	99,3		Verschiedene Säuren	5,76
			Wasser	10,76
				98,36

Amphigen entsteht unter diesen Umständen nicht, wie man vermuthen könnte.

4) Wenn man salpetersauren oder kohlensauren Baryt mit überschüssiger wasserfreier Thonerde, aus schwefelsaurer Thonerde durch Baryt gefällt, glüht, so entsteht ein in Wasser lösliches Barytaluminat, das aus Alkohol umkrystallisirt folgende Zusammensetzung hat:

Baryt	49,2
Thonerde	30,8
Wasser	20,0
	100,0

Die Reinigung der Krystalle für die Analyse ist sehr schwierig, eine Folge der Bildung von kohlensaurem Baryt. Die obigen Zahlen entsprechen am besten der Formel $Al_2O_3, BaO, 4.HO$, wenn man die Differenz der Analyse auf Kosten zufällig vorhandener Kohlensäure rechnet.

Beim Erhitzen einer Lösung dieses Aluminats mit kieselsaurem Kali entstand kein Harmotom, wie man vermuthen sollte, sondern ein krystallinischer Sand der 35,3 Kieselsäure, 10,2 Thonerde, 30,0 Baryt, 5,8 Kali, 18,9 Wasser enthielt und in welchem also auch wie in allen vorhergehenden Analysen der Sauerstoff der Thonerde zu dem der alkalischen Basen (Natron oder Kali) im Verhältniss von 3 : 1 stand, ein Verhältniss, welches sehr häufig in den Naturproducten, wie ganz besonders in den Feldspäthen angetroffen wird.

XXXV.
Ueber das Verhalten des Phosphorchlorids zu verschiedenen Substanzen.

E. Baudrimont hat über diesen Gegenstand eine Reihe von Versuchen beschrieben deren Resultate in der Kürze folgende sind.

Wenn man reinen und trocknen *Wasserstoff* (*Compt. rend. LI. p.* 823) durch eine rothglühende Glasröhre gleichzeitig mit Dämpfen von Phosphorchlorid, PCl_5, gehen lässt, so entsteht ausser Chlorwasserstoffgas und Phosphorchlorür PCl_3, das sich in der kalten Vorlage ansammelt, auch noch eine gewisse Menge gewöhnlicher Phosphor, der aber allmählich durch die Wärme in rothen Phosphor übergeht und endlich ein mit schöner grüner Flamme brennendes Gas, das, ein Gemenge von Phosphorwasserstoff mit viel freiem Wasserstoff zu sein scheint. Es ist nicht selbstentzündlich, brennt aber doch oft in der Luft im Augenblick seiner Entstehung an, und setzt dann einen leichten gelblichen Körper ab, der nur fester Phosphorwasserstoff zu sein scheint.

Der Wasserstoff wirkt daher unter diesen Umständen auf das Chlor und den Phosphor des PCl_5.

Auch der *Sauerstoff* wirkt bei Dunkelrothgluth auf die Dämpfe von PCl_5 unter Auftreten einer sehr schönen Lichterscheinung in der Röhre. Es entweicht viel Chlor, in der Röhre entstehen Flocken von wasserfreier Phosphorsäure die endlich in dieser Hitze das Glas angreift und es durchlöchert. In der kalten Vorlage sammelt sich eine durch absorbirtes Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit, die durch Schütteln mit Quecksilber farblos wird und dann gegen 110° siedet. Sie zersetzt sich mit Wasser zu Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure, ohne Spur von phosphoriger Säure und ist *Phosphoroxychlorür* PCl_3O_2. Es ist diess das erste Beispiel directer Substitution von freiem Sauerstoff an Stelle des gebundenen Chlors.

Bei Einwirkung von 1 Aeq. *chlorsaurem Kali* auf 3 Aeq. PCl_5, beide gepulvert, tritt augenblicklich Verflüssigung des

Gemenges ein; die Temperatur erhöht sich sehr und es entwickelt sich unterchlorige Säure oder Unterchlorsäure, welches gewöhnlich detonirt; öfters bildet sich Chlor, was sich durch Geruch, Farbe und Beständigkeit von den beiden andern Gasen unterscheidet. Der Rückstand in der Schale ist reines Chlorkalium und eine Flüssigkeit die hauptsächlich Phosphoroxychlorür ist und auch Chlor in Lösung enthält:

$$3.PCl_5 + KO, ClO_5 = 3.PCl_3O_2 + KCl + 6Cl.$$

Man könnte die Bildung des detonirenden Gases durch Einwirkung der Feuchtigkeit auf PCl_5 erklären, wodurch Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure entstehen, welche anfangs das chlorsaure Kali angreifen. Auch diese Zersetzung des PCl_5 durch KO, ClO_5 ist ein Beispiel der Substitution des Sauerstoffs an Stelle des Chlors.

Stickstoff wirkt in der Glühhitze nicht auf Phosphorchlorid.

Schwefel, ob frei oder als Sulfür vorhanden, verbindet sich immer mit Phosphorchlorid und der Verf. hat in diesem Verhalten eine reichliche und leichte Quelle zur *Darstellung des Phosphorsulfochlorürs* PCl_3S_2 gefunden (*Compt. rend. LIII, p.* 468). So bildet es sich z. B. sehr leicht mit Schwefelantimon nach der Gleichung

$$3.PCl_5 + 2.SbS_3 = 3.PCl_3S_2 + 2.SbCl_3.$$

und man verfährt dabei auf folgende Weise.

In einen 2—3 Liter fassenden Ballon bringt man 30 Grm. trocknen Phosphor, vertreibt die Luft durch trockne Kohlensäure und leitet alsdann trocknes Chlor in den Ballon bis zur vollständigen Umwandlung des Phosphors in Chlorid. Man bringt nun den verstöpselten Ballon ins Freie, treibt mittelst eines Blasebalges das überschüssige Chlor aus demselben und streut in kleinen Portionen auf 5—6 Mal 115 Grm. gepulvertes Schwefelantimon ein. Die erste Portion wirkt erst nach einigen Augenblicken; dann erhitzt sich aber der Ballon, es entweichen weisse Dämpfe und ein Theil des Inhalts wird flüssig. Diese Wärme benutzt man bei Zusatz neuer Portionen von SbS_3, welche nun viel lebhafter einwirken. Es ist aber gut, den Hals des Ballon mit einem nassen Tuch zu belegen, weil sonst zu

viel PCl_3S_2 in Dampfform entweicht. Diese Dämpfe reizen Augen und Nase sehr heftig.

Während dieser Operation muss man den Ballon stark umschütteln um die Wände immer feucht zu erhalten und die sich ansetzende Kruste von PCl_5 abzulösen, so dass es mit dem SbS_3 in Berührung kommt. Der Versuch ist beendigt, wenn ein geringer Ueberschuss von SbS_3 in der entstandenen Flüssigkeit zurückbleibt.

Man bringt die noch warme Flüssigkeit in eine trockene Retorte und destillirt bei 125—135° das Phosphorsulfochlorür über. Etwas mit übergegangenes Antimonchlorür, sowie ein wenig Phosphoroxychlorür und Arsenikchlorür (von dem im käuflichen Schwefelantimon enthaltenen AsS_3 herrührend) entfernt man durch Behandeln des Productes mit verdünnter Schwefelnatriumlösung. Das Phosphorsulfochlorid zersetzt sich nämlich nur sehr langsam mit Wasser, besonders in der Kälte, dagegen rascher mit Alkalien und man muss daher das alkalische Schwefelnatrium in dem mit Eis gekühlten Ballon mit dem Phosphorsulfochlorür zusammen schütteln, so dass sich die Temperatur nicht erhöht. Nach einigen Augenblicken der Berührung bringt man alles auf den Scheidetrichter, das Chlorosulfür als die schwerste Verbindung scheidet sich ab und wird nun in einer Flasche gesammelt, die etwas geschmolzenes Chlorcalcium enthält und damit tüchtig geschüttelt, nachdem man sich jedesmal überzeugt, dass durch neuen Zusatz von Schwefelnatrium kein rothes Schwefelantimon daraus abgeschieden wird. Man filtrirt alsdann die völlig durchsichtig gewordene Flüssigkeit durch Asbest in eine getrocknete Retorte und destillirt. Der Verf. erhielt auf solche Weise beinahe 120 Gr. Phosphorsulfochlorür, und hob dasselbe in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche unter einer Glocke über Aetzkalk auf. Der Verf. stellte sich in einer Woche 1 Kilogrm. der Verbindung dar.

Das Phosphorsulfochlorür ist eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit, stark und scharf, im verdünnten Zustand aromatisch riechend. Es rauchte mehr oder weniger an der Luft, vielleicht weil es eine Spur Chlorwasserstoffsäure enthielt. Die Dämpfe greifen die Augen sehr stark an. Es

siedet vollständig bei 124° und bleibt während des Erhitzens farblos. Bei 22° ist das spec. Gew. = 1,631. Sein Dampf ist schwer verbrennlich. Durch Wasser wird es langsam in Phosphorsäure, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt. Salpetersäure greift es in der Wärme an und Alkalien bilden es bekanntlich nach Würtz in Sulfoxyphosphate um, während noch Cloez bei Zusatz von Alkohol Sulfoxyphosphorweinsäure entsteht.

Es wirkt aber auf den Alkohol energischer und wie es scheint entstehen viele Producte. Auch mit geschmolzenem essigsaurem Kali zersetzt es sich und scheint Acetylsulfür zu bilden; überhaupt wird es wegen seiner Wirkung auf viele andere organische Substanzen ein wichtiges Agens, besonders zur Schwefelung mancher Producte werden.

Auch die dem Phosphorsulfochlorür PCl_3S_2 entsprechende Bromverbindung das *Phosphorsulfobromür* PBr_3S_2 hat der Verf. dargestellt. Es ist dieses nicht so beständig wie das erstere und viel schwieriger darzustellen (*Compt rend. t. LIII, p.* 517.)

Selen giebt mit dem *Phosphorchlorid* kein Phosphorselenchlorür PCl_3Se_2, sondern einfach eine Verbindung von PCl_5 mit Selenchlorid $SeCl_2$.

Jod giebt damit Chlorjod JCl, welches sich mit dem überschüssigen Phosphorchlorid zu PCl_5, JCl verbindet.

Die *Metalle* geben beim einfachen Mischen und Erwärmen auf 130—140° (Temp. bei der PCl_5 verdampft) Phosphorchlorür und Chlormetalle, die sich meistens mit dem überschüssigen PCl_5 zu Doppelchlorüren verbinden, wie z. B. Aluminium, Eisen, Zinn, Wismuth, Platin und vielleicht Zinn und Kupfer.

Erhitzt man das Metall bis zum Rothglühen, so geht die Reaction und die Entchlorung weiter und es entsteht freier Phosphor, welcher sich oft sogar mit dem überschüssigen Metall verbindet, so z. B. mit Natrium und Zink. Diese beiden Metalle verhalten sich also wie Wasserstoff. Der freie Phosphor entsteht auf Kosten des Chlorürs PCl_3, das in der ersten Phase der Reaction entsteht, sich aber später wieder zersetzt, wie z. B. bei Aluminium, das sogar diese Reduction bewirkt, wenn man es einfach im Gemisch mit PCl_5 erhitzt.

Gold und *Platin* werden gleichfalls von dem PCl_5 ange-

griffen, das letztere besonders leicht. Unter den Metallen wirkt *Antimon* am leichtesten auf PCl_5.

In allen diesen Reactionen kann man die Wirkung des Phosphorchlorids wie die eines sehr verdichteten Chlors betrachten. (*Compt. rend. t. LIII, p.* 637.)

XXXVI.
Ueber eine neue Klasse von Eisensalzen und die Sechsatomigkeit des Eisens (*Ferricum* = Fe).

Von

Scheurer-Kestner.

(*Compt. rend. t. LIII, p. 653.*)

Diese neuen Salze wurden erhalten durch Einwirkung von einer oder mehreren einatomigen Säuren oder von Wasserstoffsäuren auf Eisenoxydhydrat unter Mithülfe der Zeit und der Wärme, oder durch Oxydation eines Eisenoxydulsalzes, dem etwas von einer anderen Säure als der darin enthaltenen zugesetzt worden war, durch Salpetersäure. Die zweite Methode konnte nur in gewissen Fällen angewendet werden, wenn es sich darum handelte, ein Eisenoxydsalz mit 2 Säuren zu erhalten, das auf 1 Atom Eisen wenigstens ebensoviel Moleküle der das Oxydulsalz bildenden Säure enthält, als sich in letzterem Salze findet. Diese Methode ist aber die bessere, sie liefert immer concentrirte Lösung, die bei einfachem Erkalten krystallisiren.

Die Eisenoxydulsalze liefern nicht alle analoge Verbindungen; diejenigen, welche bei Oxydation mit Salpetersäure einen Niederschlag bilden, geben allein Salze mit zwei Säuren, die andern wandeln sich in diesem Fall in lösliche basische Salze um, welche selbst von den schwächsten einatomigen Säuren in neutrale Salze umgewandelt werden. Eine dritte Methode endlich

darin, dass man Säuren auf die basischen Salze des Eisens einwirken lässt.

Die verschiedenen Säuren wirken im Allgemeinen langsam auf Eisenoxydhydrat, gewöhnlich verbinden sie sich erst n mehreren Tagen; eine Temperatur von 40° begünstigt die Verbindung, höhere Temperatur ist aber schädlich, weil sich ann die so erhaltenen Lösungen rasch zersetzen.

Man erhält auf diese Weise braune Lösungen, die in er Leere krystallisiren. Die Krystalle sind rhombische Prismen (gerade oder schiefe), sehr löslich in Wasser und ı allen Mengen von Alkohol. Durch Kochen mit Wasser ersetzen sie sich in reines Eisenoxydhydrat und freie Säure, elche entweicht. Ihre Zersetzungsweise ist daher verschieen von der der salpetersauren Eisenoxydsalze, welche unər gleichen Umständen basischere Salze geben.

Würtz hat bei Vergleichung der Eisenoxydverbindunen mit den Allylderivaten des Ferricum als dreiatomig angenommen ($Fe^{III} = 56$), änderte aber seine Ansicht, als Deville und Troost die wahre Dampfdichte des Eisenchlorids (dies. Journ. LXXIV, 201) fanden und sieht es jetzt als echsatomig an ($Fe^{VI} = 112$). Nachfolgende Untersuchungen bestätigen diese Ansicht.

1) Ferricumtetracetodiazotat (*Tetracetodiazotate ferrique*).

Dieses Salz bildet feine blutrothe Nadeln (schiefe rhombische Prismen) oft 1 Centim. lang. Es entsteht bei Einwirkung eines Gemisches von Essigsäure und Salpetersäure ı geeigneten Verhältnissen auf Eisenoxydhydrat oder besser urch Oxydation des essigsauren Oxyduls mit Salpetersäure.

Die Zusammensetzung wird durch die Formel ausgedrückt

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (\Theta_2H_3\Theta_4)' \\ (N\Theta_2)'_2 \end{matrix}\right\} \Theta_6 + 6.H_2\Theta\text{*)}.$$

nd seine Entstehung durch folgende Gleichung:

$$2.fe(\Theta_2H_3\Theta)'\Theta + 8.NH\Theta_3 = 3.[Fe^{VI}(\Theta_2H_3\Theta)'_4(N\Theta_2)'_2] + N_2\Theta_2.$$

essigsaures Eisenoxydul. Salpetersäure. Neues Salz.

*) $Fe^{VI} = 112$; $Fe = 28$; $\Theta = 12$; $\Theta = 16$; $N = 14$; $H = 1$.

2) Ferricumdiacetotetrazotat.

Kleine schiefe rhombische Prismen, dunkler als 1), oft kreuzförmig verwachsen, mit schwarzem Reflex. Man erhält dieses Salz durch Behandlung von vierfach-salpetersaurem Eisenoxyd mit Essigsäure oder durch Mischen von Eisenoxydhydrat mit den entsprechenden Säuren in geeignetem Verhältniss. Es hat die Formel

$$\left.\begin{array}{l} Fe^{VI} \\ (C_2H_3\Theta)'_2 \\ (N\Theta_2)'_4 \end{array}\right\} \Theta_6 + 8.H_2\Theta.$$

und entsteht nach folgender Gleichung:

$$Fe^{VI}(N\Theta_2)_4H_2\Theta_6 + 2[(C_2H_3\Theta)'H\Theta] =$$

Vierfach-salpeters. Eisenoxyd. — Essigsäure.

$$= Fe^{VI}(C_2H_3\Theta)'_2(N\Theta_2)'_4\Theta_6 + 2.H_2\Theta.$$

Neues Salz.

3) Ferricumtetracetoazotat.

Durch Verbindung von 1 Aeq. essigsaurem Eisenoxyd mit 1 Aeq. Eisenoxyddiazotat oder durch Einwirkung geeigneter Mengen von Salpetersäure und Essigsaure auf Eisenoxydhydrat entstehende harte glänzende rhombische Prismen.

$$\left.\begin{array}{l} Fe^{VI} \\ (C_2H_3\Theta)'_4 \\ (N\Theta_2)' \\ H \end{array}\right\} \Theta_6 + 4.H_2\Theta,$$ welche nach der Gleichung entstehen:

$$Fe^{VI}(C_2H_3\Theta)'_6\Theta_6 + Fe^{VI}(N\Theta_2)'_2H_4\Theta_6 + 2.C_2H_4\Theta_2 =$$

Essigs. Eisenoxyd. — Zweif.-salpetersaures Eisenoxyd.

$$= 2.Fe^{VI}(C_2H_3\Theta)'_4(N\Theta_2)'H\Theta_6 + 2.H_2\Theta.$$

Neues Salz.

4) Ferricumtriacetoazotat.

Kleine prismatische Tafeln (schiefe rhombische Prismen) von der Farbe des Kaliumeisencyanids. Weniger zerfliesslich als die vorigen Salze, aus Eisenoxydhydrat und den entsprechenden Mengen Essig- und Salpetersäure bereitet.

$$\left.\begin{array}{l} Fe^{VI} \\ (C_2H_3\Theta)'_3 \\ (N\Theta_2)' \\ H_2 \end{array}\right\} \Theta_6 + 2.H_2\Theta.$$

$$Fe^{VI}H_6\Theta_6 + 3[(C_2H_3\Theta)'H\Theta] + NH\Theta_3 =$$
Eisenoxyd-hydrat. Essigsäure. Salpeters.

$$= Fe^{VI}(C_2H_3\Theta)_3'(N\Theta_2)'H_2\Theta_6 + 4.H_2\Theta.$$
Neues Salz.

5) Dichlorür des Ferricumtriacetats.

Eisenchlorür mit Essigsäure versetzt und durch Salpetersäure oxydirt gibt grosse schwarze Krystalle, die roth durchscheinend sind und die Formel haben:

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C_2H_3\Theta)'_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_5 + 2.H_2\Theta.$$

$$24\begin{bmatrix} fe \\ Cl \end{bmatrix} + 4\left[\left.\begin{matrix} (N\Theta_2)' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\right] + 9\left[\left.\begin{matrix} (C_2H_3\Theta)' \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\right] =$$
Eisenchlorür. Salpetersäure. Essigsäure.

$$= 3\left[\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C_2H_3\Theta)'_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_5Cl_2\right] + 3\begin{bmatrix} Fe^{VI} \\ Cl_6 \end{bmatrix} + 2.N_2\Theta_2 + 2.H_2\Theta.$$

6) Dieses Salz tauscht mit Silberoxyd behandelt seine 2 At. Cl gegen 1 At. Sauerstoff aus und gibt eine syrupartige Flüssigkeit, die *Ferricumtriacetat* enthält:

$$Fe^{VI}(C_2H_3\Theta)'_2H_3\Theta_5Cl_2 + Ag_2\Theta =$$
$$= Fe^{VI}(C_2H_3\Theta)'_2H_3\Theta_6 + 2.AgCl.$$
Ferricumtriacetat.

Diese Verbindungen vervollständigen die Reihe der Ferricumsalze Lauroff's (*Repert. de Chim. pure* 1860. *p.* 442), welche durch folgende allgemeine Formeln repräsentirt werden:

1) $Mt_4AcH_5\Theta_6$.	$Fe^{VI}(N\Theta)'$	$H_5\Theta_6$	Bas. Ferricumnitrat.
2) $Mt_42AcH_4\Theta_6$	$Fe^{VI}(C_2H_3\Theta)'_2$.	$H_4\Theta_6$	Ferricumdiacetat.
3) $Mt_43AcH_3\Theta_6$	$Fe^{VI}(C_2H_3\Theta)'_3$.	$H_3\Theta_6$	Ferricumtriacetat.
4) $Mt_4AcH_5\Theta_6$	$Fe^{VI}(C_2H_3\Theta)'_3(N\Theta_2)'$.	$H_2\Theta_6$	Ferricumtriacetonitrat.
5) $Mt_45Ac_2H_2\Theta_6$.	$Fe^{VI}(C_2H_3\Theta)'_4(N\Theta_2)'$.	$H\Theta_6$	Ferricumtetracetonitrat.
6) $Mt_46Ac\Theta_6$.	$Fe^{VI}(N\Theta_2)'_6\Theta_6$.		Neutrales Ferricumnitrat.

Die chlorirte Verbindung schliesst sich der allgemeinen Formel $Mt_4Ac_3H_3\Theta_5R_2$ an, die von Glied 3) derivirt, in welchem 1 At. Sauerstoff durch 2 At. Chlor ersetzt ist.

Constitution der basischen Ferricumsalze.

Nimmt man das Atomgewicht des Ferricum Fe = 112, so kann die Zusammensetzung der basischen Salze dieses Metalls nicht durch die Formeln ausgedrückt werden:

$$Fe_2O_3,NO_5 + Fe_2O_3,HO;\ Fe_2O_3,NO_5 + 2.Fe_2O_3,HO;$$
$$Fe_2O_3,NO_5 + 3.Fe_2O_3,HO.$$

Würtz hat an den Polyäthylenverbindungen gezeigt, dass die polyatomischen Radicale die Eigenschaft haben, sich in ein und denselben Verbindungen anzuhäufen. Vergleicht man nun die Ferricumverbindungen mit den Aethylenverbindungen von Würtz und Lourenço, so sieht man dass sie auf folgende Weise geschrieben werden können:

$$Fe_2O_3,NO_5 + Fe_2O_3,HO = \left\{\begin{array}{l} 3Fe^{VI} \\ (N\Theta_2)'_3 \\ H_3 \end{array}\right\}\Theta_{12}$$ Triferricumtriazotat.

$$Fe_2O_3,NO_5 + 2.Fe_2O_3,HO = \left\{\begin{array}{l} 6Fe^{VI} \\ (N\Theta_2)'_4 \\ H_8 \end{array}\right\}\Theta_{24}$$ Hexaferricumtetrazotat.

$$Fe_2O_3,NO_5 + 3.Fe_2O_3,HO = \left\{\begin{array}{l} 4Fe^{VI} \\ (N\Theta_2)'_2 \\ H_6 \end{array}\right\}\Theta_{16}$$ Tetraferricumdiazotat.

$$Fe_2O_3,SO_3 + 2.Fe_2O_3,HO = \left\{\begin{array}{l} 6Fe^{VI} \\ (S\Theta_2)''_2 \\ H_8 \end{array}\right\}\Theta_{24}$$ Hexaferricumdisulfat. (Soubeiran.)

$$Fe_2O_3,SO_3 + Fe_2O_3,HO = \left\{\begin{array}{l} 3Fe^{VI} \\ (S\Theta_2)'' \\ H_4 \end{array}\right\}\Theta_{12}$$ Triferricumsulfat (Berzelius.)

In seiner Abhandlung über die durch die Formeln $Mt_4H_6\Theta_6$ und $Mt_2H_4O_4$ repräsentirten Metalloxyde schrieb Lauroff gewisse basische Ferricumsalze $Fe_4AcH_5\Theta_6$; mehrere Analysen von basischen Nitraten und Sulfaten ergaben aber eine dieser Formel nicht entsprechende Wassermenge, welche dagegen für folgende allgemeine Formeln passt:

$$3Mt_4 3AcH_3\Theta_{12},$$
$$4Mt_4 2AcH_6\Theta_{16},$$
$$6Mt_4 4AcH_8\Theta_{24}.$$

XXXVII.
Notizen.

1) Ueber die Löslichkeit des neutralen oxalsauren Ammoniaks in Ammoniaksalzlösungen.

Bekanntlich ist das neutrale Ammoniaksalz der Oxalsäure in Wasser nicht leicht löslich. Es braucht etwa 0 Theile desselben zur Lösung. Häufig aber beobachtet man die Bildung dieses Salzes, wenn bei Mineralanalysen ur Abscheidung des Kalkes aus der Flüssigkeit durch Oxalsäure von dieser Säure unvorsichtiger Weise ein etwas u grosses Quantum hinzugefügt worden ist, obgleich das Quantum nicht so gross zu sein braucht, dass das gebildete Ammoniaksalz in dem vorhandenen Wasser nicht gelöst bleiben könnte.

Directe Versuche haben gelehrt, dass dieses Salz in Ammoniaksalze enthaltendem Wasser ausserordentlich viel schwerer löslich ist, als in reinem Wasser. Vermischt man eine ziemlich concentrirte Lösung desselben mit Salmiaklösung, so fällt es in kleinen Krystallen nieder. Dasselbe geschieht, wenn man statt des Salmiaks essigsaures Ammoniak anwendet, und dieser Umstand hat den Nachweis leicht gemacht, dass das auskrystallisirte Salz wirklich nichts anderes als reines neutrales oxalsaures Ammoniak ist.

Nachdem es nämlich mit einer Lösung von essigsaurem Ammoniak ausgewaschen und über Schwefelsäure, endlich bei 100—110° C. getrocknet worden war, wurde sein Oxalsäuregehalt durch Herrn Bräuning mittelst Chamäleonlösung maassanalytisch bestimmt und gleich 57,4 und 58,1 p.C. gefunden. Das wasserleere neutrale oxalsaüre Ammoniak enthält 58,06 p.C. Oxalsäure (C_2O_3). W. Heintz.

2) Ueber Rubidiumgewinnung.

Durch die Güte des Herrn Dr. Struve in Dresden kam mir ein Pfund eines Gemisches von Chlorverbindungen der Alkalimetalle zu, welches aus Lepidolith bei der Gewinnung des Lithions als Nebenproduct erhalten worden war. Nach Angabe desselben war darin kein Rubidium aufgefunden worden. Hiernach liess sich erwarten, dass es mindestens in bedeutend geringerer Menge darin enthalten sein werde, als es Bunsen*) in den früher ihm von Herrn Dr. Struve gesendeten, aus Lepidolith erhaltenen Alkalisalzen gefunden hat.

Diess war in der That der Fall. Dass Rubidium in dem Salzgemisch enthalten war, zeigte sofort der Spectralapparat. Die Reaction war jedoch so schwach, dass ich die Menge des vorhandenen Chlorrubidiums nur auf etwa 1 p.C. schätzte.

Desshalb suchte ich durch Auskrystallisiren des Kochsalzes und Chlorkaliums in der Wärme das Chlorrubidium zu concentriren. Durch Waschen der Krystalle mit einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Wasser gelang es in der That, eine grosse Menge Salz abzuscheiden, welches mittelst des Spectralapparates geprüft, keine Rubidiumreaction mehr zeigte. Sobald diess nicht mehr glückte, wurde diese Operation nicht weiter fortgesetzt.

Alle die Reaction zeigenden Portionen wurden vereinigt, und ebenso alle, die sie nicht mehr zeigten.

Zuerst versuchte ich aus letzteren noch Chlorrubidium darzustellen. Zu dem Ende wurde die wässrige Lösung derselben genau nach Bunsen's Methode mit Platinchlorid (aus circa 15 Grm. Platin bereitet) behandelt, nur mit dem einzigen Unterschiede, dass die Mischung vor der Scheidung des gebildeten nicht löslichen Platinsalzes mehrere Stunden bis nahe zum Kochen erhitzt ward. Ich ging hierbei von der Meinung aus, es müsse sich im ersten Moment des Hinzumischens des Platinchlorids zu dem durch dieses Mittel fällbare Alkaliverbindungen im Ueberschuss enthaltenden

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXII, 347.

Salz, wie gerade das Platinchlorid mit Chlorrubidium oder Chlorkalium in Berührung kam, die eine wie die andere Platinchloridverbindung bilden; es werde also Kaliumplatinchlorid gefällt, während doch noch Chlorrubidium in der Lösung bleibe. Die anhaltende Digestion sollte dazu dienen, das Kaliumplatinchlorid in der Salzlösung, worin es auch in der Kochhitze viel schwerer löslich ist, als in Wasser, allmählich wieder zu lösen und dadurch das noch schwerer lösliche Rubidiumplatinchlorid zu fällen. Weiterhin werde ich zeigen, dass jene Ansicht gegründet ist, und dass wirklich der erwähnte Zweck durch dieses Mittel erreicht wird.

Der Platinniederschlag wurde darauf von der Flüssigkeit getrennt, die nun als unhaltig nur zur Wiedergewinnung des Platins mit Zink behandelt wurde. Das Platinsalz färbte kochendes Wasser anfangs tief orangeroth, nach 15maligem Auskochen jedoch nur noch schwach gelb. Dessenungeachtet setzte ich das Auskochen fort, bis es 25 Mal geschehen war. Das daraus dargestellte Chlorrubidium zeigte noch deutlich Kalireaction, Cäsium konnte jedoch nicht entdeckt werden. Die Menge desselben betrug etwa 1 Grm.

Alle einzelnen Abkochungen des Platinsalzes waren nun in die heisse Lösung der die Hauptmasse des Chlorrubidiums enthaltenden Mutterlauge gegossen worden, wodurch ein reichlicher Niederschlag entstand. Nachdem die Lösung vier Stunden bis nahe zum Kochen erhitzt worden war, ward der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt und mit wenig Wasser ausgekocht. Es fand sich, dass gleich die erste Abkochung sich fast gar nicht gelb, entschieden nicht orangeroth färbte. Der Niederschlag musste daher zumeist aus Rubidiumplatinchlorid bestehen. Nach 10maligem Auskochen wurde der Rückstand zersetzt und das Chlorrubidium, welches 13 Grm. betrug, spectralanalytisch untersucht. Es enthielt augenscheinlich weniger Kali als das zuerst gewonnene kleinere Quantum, welches durch 25maliges Auskochen gereinigt worden war.

Die sämmtlichen Abkochungen waren von Neuem in die erhitzte Mutterlauge gegossen worden, wodurch nur

noch ein geringer Niederschlag entstand. Desshalb wurde das aus dem Rubidiumplatinchlorid wieder dargestellte Platinchlorid noch hinzugefügt und die Mischung wieder einige Stunden erhitzt. Der erhaltene Niederschlag musste ausserordentlich oft (über 20 Mal) ausgekocht werden, bis die Lösung sich nicht orange färbte. Die Auskochung geschah 30 Mal. Der Rückstand war nur gering; durch Zersetzung desselben wurden 2,7 Grm. Chlorrubidium erhalten.

Die sämmtlichen Abkochungen waren wieder in die Mutterlauge gegossen und diese nach anhaltendem Erhitzen auf ein sehr geringes Volum bis fast zur Trockne gebracht worden. Hierdurch hatte sich natürlich wieder viel Platinsalz ausgeschieden, die darüber stehende Flüssigkeit war dagegen fast frei davon. Sie war kaum gelblich gefärbt. Der nun von der Mutterlauge getrennte Niederschlag wurde mit kaltem Wasser mehrmals abgewaschen und nach Entfernung der meisten Mutterlaugesalze mit Wasser vielfach ausgekocht. Er löste sich dabei bis auf eine sehr geringe Menge unter Orangefärbung der Lösung auf. Der Rückstand lieferte 0,3 Grm. Chlorrubidium.

Aus diesem Versuch ergiebt sich, dass schon bei der zweiten Scheidung alles Rubidium bis auf ein Minimum gefällt worden war. Es würde bei diesem letzten Versuche noch weniger Chlorrubidium erhalten worden sein, wenn nicht bei dem Abgiessen der kochenden Lösungen stets etwas der Rubidiumverbindung abgeschlämmt worden wäre.

Um nun auch noch das durch Auskochen wieder gelöste Rubidium zu gewinnen, zersetzte ich die gesammte Menge des bei der letzten Scheidung durch Auskochen in Lösung gebrachten Platinsalzes, welches nicht wieder der Mutterlauge von vorigem Versuch beigemischt, sondern im Wasserbade von dem Lösungswasser befreit worden war, bei gelinder Glühhitze durch Wasserstoff und laugte das Alkalisalz aus dem Platin aus. Diese Lösung versetzte ich mit einer nur etwa 3 Grm. Platin enthaltenden Platinchloridlösung, erhitzte wieder mehrere Stunden, dampfte endlich bis nahe zur Trockne ein und kochte den erhaltenen Niederschlag mit Wasser vielfach aus. Endlich blieb ein Rückstand, der bei dieser Operation das Wasser nicht mehr

Wasser vorhanden bleibt, dass sich Chlorverbindungen der Alkalimetalle nicht ausscheiden können, schliesslich aber die Mischung bis nahe zur Trockne kommt. Dann giesst man so viel kaltes Wasser auf den Rückstand, dass die Alkalisalze sich lösen können und trennt die Flüssigkeit von dem Niederschlage. Dieser wird ein wenig mit kaltem Wasser gewaschen und ein oder zwei Mal mit Wasser ausgekocht. Färbt sich das kochende Wasser nur blassgelb, so besteht er zumeist aus Rubidiumplatinchlorid und in der davon getrennten Salzlösung kann noch Rubidium enthalten sein.

Diese wird mit dem Platinchlorid, das aus dem Rubidiumplatinchlorid wieder gewonnen worden ist, genau auf dieselbe Weise so oft behandelt, bis die ersten Abkochungen des Platinniederschlages tief orangeroth erscheinen. Dann ist bis auf eine Spur alles Rubidium von dem Salzgemisch abgeschieden. Der letzte Niederschlag muss nun sehr oft mit wenig Wasser ausgekocht werden, bis die acht bis zehn letzten Abkochungen nur blassgelb gefärbt erscheinen. Aus dem Rückstand wird ebenfalls das Chlorrubidium abgeschieden.

Sämmtliche Abkochungen, die man nicht wieder in die Mutterlauge zurückgegossen hat, werden zur Trockne gebracht. Das Platinsalz wird durch gelindes Glühen im Wasserstoffstrome zersetzt und die aus der geglühten Masse ausgelaugten Salze von Neuem, aber durch eine nur geringe Menge (etwa nur den fünften bis zehnten Theil der anfänglich angewendeten) Platinchlorid gefällt. Nach mehrstündigem Erhitzen wird die Mischung zur Trockne verdunstet, mit kaltem Wasser ausgezogen und das damit gewaschene Platinsalz mit Wasser gekocht. Färbt sich die Lösung orangeroth, so ist in dem im kalten Wasser Löslichen nur eine Spur Rubidium enthalten. Dieser Fall möchte bei Anwendung der angegebenen Menge stets eintreten. Man kocht den Niederschlag aus, bis er das kochende Wasser viele Male nur hellgelb gefärbt hat, und behält dann noch eine Menge Rubidiumplatinchlorid im Rückstande.

Will man die letzte Spur Chlorrubidium gewinnen, so kann man sämmtliche Abkochungen des Platinniederschlages nochmals zersetzen und mit einer noch kleineren Menge Platinchlorid ebenso behandeln, wie eben angegeben. Allein die damit zu gewinnende Menge Chlorrubidium ist so gering, dass sie die Mühe der Arbeit nicht lohnt.

Das aus den Platinniederschlägen gewonnene Chlorrubidium ist nun noch nicht ganz rein. Es enthält noch stets Chlorkalium und oft wohl auch Chlorcäsium, welche nach der von Bunsen angegebenen Methode (s. Ann. der Chem. u. Pharm. CXXII, 352 u. 353) entfernt werden können. W. Heintz.

---

3) Borsäure im Meerwasser.

Nachdem J. A. Veatch Borax und andere borsaure Salze in fast allen Mineralquellen längs des Küstengebirges Californiens in reichlicher Menge beobachtet hatte, fand er auch das in San Francisco marktgängige Kochsalz, welches in dem südlichen Theil jenes Staates gesammelt wird, borsäurehaltig. Die Vermuthung, dass etwa Ausflüsse von boraxführenden Lagunen die Ursache davon seien, bestätigte sich nicht; denn gerade diese Lagunen in der Nähe der salzliefernden Meeresufer waren frei von Borsäure. Dagegen fand sich das Meerwasser merklich borsäurehaltig namentlich bei Sa. Barbara und speciell zwischen San Diego und der Fuca-Strasse. Nach Norden hin vermindert sich dieser Gehalt an Borsäure und ist in der Gegend von Oregon kaum noch merkbar. Dasselbe ist der Fall 30--40 Meilen westlich von San Francisco, und von da weiter bis zu den Sandwich-Inseln ist keine Borsäure mehr nachweisbar; eben so ist es südlich von den Cortez-Untiefen bis Panama.

Der Verf. vermuthet, dass der Borsäuregehalt des Meerwassers sich auf jenen submarinen Gebirgsrücken beschränkt, der parallel der Küste läuft und unzweifelhaft vulkanischer Natur sei (*Chem. News* 1861).

---

4) Ueber das bei Zersetzung des Eisens durch S entstehende Oel.

Bekanntlich ist das bei Zersetzung des Gusseisen bildende Oel bisher als eine Verbindung des Kohl mit Wasserstoff betrachtet. Da aber die Beding unter denen jenes Oel entsteht, nicht sehr genau allen Seiten hin erforscht sind, und neuerdings Ch Andeutungen machte, dass möglicherweise nicht der K stoff der hauptsächlichste Bestandtheil jenes Oeles hat J. Reynolds (*Chem. News No.* 83) einige Versu dieser Beziehung angestellt.

Er behandelte:

1) reines Eisen, aus Eisenoxyd durch Wassers ducirt,

2) gekohltes Eisen, aus dem vorigen durch Glü reinem Kohlenwasserstoff bereitet,

3) Stickstoffeisen, aus reinem Eisen durch Erhi Ammoniakgas dargestellt, mit verdünnter Säure und nur aus dem Präparat von 2 reichliche Mengen des Körpers, aus 1 und 3 keine Spur. Der Schluss sich von selbst.

---

5) Aethylen-Dipyridyl-Diammonium.

Diese zu den Diaminen gehörige Base entstel J. Davidson (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XI* durch Einwirkung des Aethylenbibromids auf Pyridi zu den Versuchen dienende Pyridin war aus Kohl dargestellt und kochte constant bei 118,5° C. Wird Aethylenbibromid gemischt und unter Zusatz von $\frac{1}{5}$ des Gemisches an Alkohol bei 100° in zugeschm Röhren behandelt, so erstarrt das Ganze zu seideng den Krystallen, welche das Bromid der neuen Bas

Sie bestehen aus $C_{24}H_{14}N_2Br_2 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)\\(C_{10}H_5)\\(C_{10}H_5)\end{matrix}\right\} N_2Br_2$ und sich sehr leicht in Wasser, ebenso in kochendem *aber nur* wenig in kaltem,

Das Pyridin ist ein tertiäres Monoamin (s. dies. Journ. LXXVIII, 440), in welchem also die Gruppe $C_{10}H_5$ je 3 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks ersetzt, ohne dass wir Näheres über die rationelle Zusammensetzung wüssten. In der neuen Base sind demnach 2 Aeq. Pyridin mit 1 Aeq. Aethylen zu dem neuen Diammonium zusammengetreten, d. h. zwei 3atomige Radicale mit einem 2atomigen.

Durch Behandlung des obigen Bromids mit Chlorsilber erhält man das entsprechende Chlorid

[illegible]

diese gelbe Substanz während einiger Minuten mit einem Gemenge aus 2 Th. Aether und 1 Th. mit etwas Wasser verdünnter Salzsäure, so löst sich der gelbe Farbstoff im Aether mit schöner Farbe, während die Chlorwasserstoffsäure auf den entfärbten Theil des Chlorophylls wirkt und eine prachtvolle blaue Lösung damit giebt. Beide Farbstoffe sind nun in verschiedenen nicht mischbaren Flüssigkeiten gelöst, es kann aus ihnen aber sofort wieder ursprüngliches Chlorophyll erzeugt werden, wenn man durch Zusatz von Alkohol, welcher beide Flüssigkeiten löst, eine Mischung dieser Lösungen bewirkt.

Der Verf. nennt die gelbe in Aether lösliche Substanz *Phylloxanthin*, die blaue in Säuren lösliche dagegen *Phyllocyanin*, und *Pylloxanthein* den durch Veränderung des Phyllocyanin erzeugten farblosen Körper, der unter gewissen Einflüssen wieder in die blaue Verbindung übergeht. Auch das unveränderte Chlorophyll kann durch Behandlung eines durch Alkohol vermittelten Gemenges von Salzsäure und Aether in den gelben und grünen Farbstoff gespalten werden. Die grüne Farbe desselben bräunt sich anfangs und endlich löst sich das Phyllocyanin mit blauer Farbe in der sauren Flüssigkeit, während das Phylloxanthin den Aether schön gelb färbt, und es gelingt diese Spaltung mit reinem Chlorophyll sowohl als mit getrockneten Blättern.

Die gelben im Herbst abfallenden Blätter enthalten nur Phylloxanthin, sie werden Säuredämpfen ausgesetzt sofort schön grün, während ihr alkoholischer Auszug mit Salzsäure und Aether behandelt keine Spur Phyllocyanin, sondern nur eine gelbe ätherische Lösung giebt. Die jungen Schösslinge und aus Lichtmangel bleichgewordene Blätter werden unter dem Einfluss von Säuredämpfen augenblicklich blau, sie enthalten also das Phylloxantheïn des Verf.

XXXVIII.
Ueber die Bestandtheile des Guajakharzes.

Von
W. Hadelich.

Das Guajakharz, diese seit langer Zeit in der Pharmacie angewendete Drogue, stammt von dem in Westindien einheimischen „Guajacum officinale", einem zur natürlichen Familie der Zygophylleen gehörigen Baume. Dasselbe fliesst entweder freiwillig, oder aus gemachten Einschnitten aus, oder aber die Gewinnung wird befördert, indem man die Bäume fällt, an einem Ende anbrennt und so das reiche Ausfliessen des Harzes am andern Ende erreicht.

Man unterscheidet: Guajakharz in Thränen und Guajakharz in Massen, von denen die erste Sorte etwas theurer ist, sich jedoch nur durch die Form und einen geringeren Gehalt an Holztheilchen vor der anderen auszeichnet. Das Harz ist röthlichbraun, durchsichtig, doch meist mit einem grünlichen Staube, durch Einfluss der Luft und des Lichtes hervorgebracht bedeckt. Gerieben entwickelt es einen vanilleähnlichen Geruch, schmeckt bitterlich kratzend und hat ein spec. Gewicht von 1,205—1,228.

Seine häufige Verwendung als Heilmittel, sowie seine interessanten Eigenschaften, von denen die Bläuung durch schwache Oxydationsmittel und der schöne Geruch vorzüglich zu nennen sind, veranlasste viele Chemiker zu Untersuchungen, von welchen ich hier einen kurzen Abriss gebe.

Literatur. Brande*), Buchner**), Unverdorben***), Jahn†), Landerer††), Johnston und Trommsdorff†††)

---

*) Ergänzungsheft zu Buchner's Repertorium p. 183.

**) Buchner's Repert. 3, 281 und 75, 371.

***) Poggendorff's Annalen 7, 316.

†) Archiv der Pharmacie I. Reihe 33, p. 269—277 und II. Reihe 23.

††) Repertorium f. d. Pharm. 52, 94.

†††) Trommsdorff's neues Journal Band 21, St. 1, S. 10.

beschäftigten sich zuerst mit dem Gegenstande. Ihre fahrungsweisen beruhten auf dem Verhalten des Harzes gen die Lösungsmittel: Wasser, Alkohol, Aether und seriges Ammoniak, und als Resultate gingen hervor: er dass man es mit einem Gemenge mehrerer Substanzen thun gehabt hatte, zweitens, dass dieselben theils mehr, t weniger den Charakter der Säuren tragen, und dass en drittens die Stoffe in der Guajakrinde zum Theil an sind als im Harze. Man nahm also an als die Bestandth drei verschiedene Harze (Unverdorben, Jahn), fe noch Benzoësäure, und ein aromatisches Princip (Ja und procentisch (nach Buchner)

Harz	=	80,0
Rinde	=	16,5
Gummi	=	1,5
In Wasser löslicher Extractivstoff	=	2,0
		100,00

Aus einer alkoholischen Tinctur der Guajakrinde er Landerer zufällig einen krystallisirten Körper, den e den Träger jener bekannten blauen Färbung, die durch dation entsteht, hielt. Dieser Stoff war in nur geringer M gebildet, wurde nie wieder gesehen, und muss es unents den bleiben, ob er mit dem von Trommsdorff besc benen Guajacin identisch ist, bis eine neue Untersuc der Rinde Aufklärung giebt.

Im Jahre 1841 wiess Thierry*) nach, dass nicht zoësäure, sondern eine eigene von ihm Guajacylsäure gen Säure im Guajakharz enthalten ist, welche sich namen durch leichtere Löslichkeit in Wasser von der sonst ähnlichen Benzoë- und Zimmtsäure unterscheidet. fand derselbe Chemiker, dass dieser Körper sich nicht der von Righini (*Journ. de Chim. med.* 1836) mitge ten Methode, nämlich mit Anwendung von Magnesi bindende Base, erhalten lasse, somit er die Autorsch Anspruch nehmen müsse, und nicht Righini**).

---

*) *Journ. de Pharm. et des sciences access. 1841, p. 381;* Journal 1841. Bd. 24, S. 333.

**) *Compt. rend.* 17, 1143 u. *Journ. de Pharm.* Sér. 3. T. 6, sowie dies. Journ. 1844. Bd. 33, p. 316—318 und vorige Note.

Darauf nahmen Pelletier und Deville diese Arbeiten auf, stellten ein reines Harz von der Zusammensetzung:

C	71,00
H	7,03
O	21,69

welches sie Guajacine nannten, durch Behandlung einer alkoholischen Guajakharzlösung mit einer eben solchen von essigsaurem Bleioxyd und Schwefelwasserstoff dar, erwähnten einen gelben Farbstoff, und 10 Proc. einer in Ammoniak unlöslichen Substanz als Bestandtheile des Guajakharzes. Dieselben Chemiker analysirten die Guajacylsäure Thierry's, fanden ihre Zusammensetzung:

$$C_{12}H_8O_6,$$

dass sie einbasisch sei und, mit starken Basen bei Abschluss der Luft erhitzt, in Kohlensäure und ein sauerstoffhaltiges indifferentes, farbloses, angenehm nach bittern Mandeln riechendes Oel, vom spec. Gewicht 0,874 und der Zusammensetzung:

$$C_{10}H_8O_2$$

zerlegt werde, welches sie Guajacen nannten.

Die von Sobrero*) 1843 über die Producte der trocknen Destillation des Guajakharzes veröffentlichten Versuche veranlassten Pelletier und Deville**) controlirende Arbeiten in dieser Richtung zu unternehmen, welche mit den von Voelckel***) 1854 und Ebermayer†) über denselben Gegenstand geschriebenen Sachen ein so voluminöses Material sind, dass ich hier nicht näher darauf eingehen will.

Eine grosse Anzahl von Versuchen wurden von Schacht††), Schönbein†††), und van den Broek††††) über die blaue Färbung des Guajakharzes durch schwache

*) *Journ. de Pharm. 1843. 4. p. 381.*
**) *Journ. de Pharm. 1844. 6 p. 116.*
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 1854. p. 345.
†) Dies. Journ. Bd. 62, p. 291—295.
††) Archiv d. Pharm. II. Reihe, Bd. 35, S. 3.
†††) Poggend. Annal. Bd. 73. 4. 480 u. Bd. 75. 3. 351—357.
††††) Scheikundige Onderzoekingen 5. Deel, 6. Stuck. p. 226—256.

Oxydationsmittel angestellt, die jedoch das Wesen der Erscheinung keineswegs aufklärten.

Hlasiwetz*) machte in der neuesten Zeit (1859—60) die Erfahrung, dass ein Theil des Guajakharzes mit den Alkalien krystallisirbare Verbindungen eingeht, und es gelang ihm durch Benutzung dieses Umstandes, die reine, krystallisirte Guajakharzsäure sowie einige ihrer Verbindungen, Substitutions- und Zersetzungsproducte darzustellen und zu studiren.

Trotz der regen Bearbeitung des Thema's blieben noch viele Lücken, so dass ich hoffen konnte mit Ausdauer manche derselben zu beseitigen; und somit gehe ich nun, nachdem ich diesen Ueberblick der Literatur vorangeschickt habe, zur Beschreibung meiner Arbeiten über. Wo es nothwendig erscheint, werde ich beiläufig oder am Ende die Uebereinstimmungen und Widersprüche hervorheben.

Voruntersuchungen. Einige Voruntersuchungen bezweckten namentlich, den Gehalt an fixen Bestandtheilen festzustellen und zu erfahren, wie das flüchtige nach Vanille riechende Oel abzuscheiden sei. Sechs von verschiedenen Orten entnommene Proben Harz zeigten 0,163—0,780 Proc. fixe Bestandtheile, welche der Hauptsache nach aus Kalkerde mit Spuren von Eisen, Kali, und Thonerde bestanden; ausserdem enthielten alle Sorten wenig Stickstoff, im Mittel 0,5 Proc. und ihre Auflösung in Alkohol röthete blaues Lakmuspapier schwach. Durch Destillation, sowohl mit Wasser, salzhaltigem Wasser, als auch Alkohol, lässt sich der Riechstoff nicht gewinnen.

Wasser, welches mit gepulvertem Harze gekocht wurde, färbte sich gelb und hatte einen bitterlich kratzenden Geschmack; es reagirte schwach sauer und verhielt sich ganz ebenso, wie der wässerige Rückstand, den man erhält, wenn man eine Auflösung des Harzes in 50procentigem Alkohol durch Destillation von diesem befreit, oder eine solche in 90proc. Alkohol in Wasser giesst.

Guajacylsäure. Aus den eben erwähnten Flüssigkeiten

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 112, p. 183 u. 119, p. 266 u. dies. Journ. LXXXVI, 363.

suchte ich nach Thierry's Angabe die Guajacylsäure darzustellen. Man sättigt dieselben mit Aetzbaryt ab, filtrirt, und zersetzt das Filtrat genau durch verdünnte Schwefelsäure; vom gebildeten schwefelsauren Baryt wird abfiltrirt, die klare Lösung der mit Harz verunreinigten Guajacylsäure verdunstet, der braune Rückstand mit Aether digerirt und das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende in kleinen Portionen sublimirt.

Auf diese Weise erhielt ich aus 4 Pfund Guajakharz ungefähr ein Decigrm. der sublimirten Säure, womit sich nichts beginnen liess. Den guajacylsauren Baryt in Krystallen zu erhalten, gelang auch nicht, da der gelbe Farbstoff zu hinderlich war. Wendet man statt des Baryts Blei an, so kann man dann auch durch Schwefelwasserstoff das Bleisalz zersetzen und so die Säure erhalten, indem man sie durch Sublimation noch reinigt. Um die Guajakharzsäure darzustellen, wird nach Hlasiwetz Guajakpulver mit Kalkmilch ausgekocht, wobei diese sich safrangelb färbt. Durch Uebersättigen mit Essigsäure oder andern verdünnten Säuren wird diese Flüssigkeit fast farblos und wenig Harz scheidet sich flockig ab; durch Kohlensäure geschieht diess auch, filtrirt man aber darauf und dampft langsam ab, um etwa den guajacylsauren Kalk so zu gewinnen, so hindert hier wieder ebenfalls Harz und Farbstoff denselben zu krystallisiren.

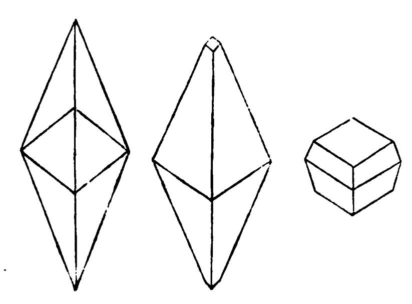
Gelber Farbstoff. Da die Guajacylsäure in sehr geringer Menge vorhanden war, wollte ich durch eine Behandlung mit Bleiessig wenigstens versuchen, den Farbstoff in beträchtlicher Menge zu gewinnen, dampfte zu dem Ende die ursprüngliche, gelb gefärbte Kalkmilch bis auf ein Minimum ein, wodurch fast sämmtlicher Kalk als kohlensaurer abgeschieden wurde, filtrirte ab und wusch den Kalkniederschlag vollständig mit Wasser aus, übersättigte das Filtrat durch Essigsäure, filtrirte wieder und liess es während der Ferien 14 Tage stehen. Bei meiner Rückkehr fand ich, dass sich in der Flüssigkeit kleine, blassbräunliche tafelförmige Krystalle gebildet hatten, deren geringe Menge sich wenig vergrösserte, obgleich ihnen noch eine Woche dazu Zeit gelassen wurde. Sie wurden also auf einem Filter gesammelt,

ausgewaschen und getrocknet und waren dann im hohen Grade mit dem angenehmen Vanillegeruch behaftet.

Die Mutterlauge fällte ich durch basisch essigsaures Bleioxyd aus, zersetzte den ausgeschiedenen gelben Niederschlag durch Schwefelwasserstoff; dann dampfte ich die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ab, zerrieb den braunen Rückstand mit Sand und Wasser, kochte aus und dampfte das Filtrat wieder ein. Diess wiederholte ich mehrere Male, bis ich endlich einen rein gelben, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, schwach sauer reagirenden Rückstand behielt. Derselbe ist ein Gemenge von Guajacylsäure und Farbstoff, aus dem sich nach meiner Erfahrung durch Kochen mit in Wasser fein vertheiltem Blei- oder Zinkoxyd die erstere wegnehmen lässt, doch wird die Ausbeute durch diese vielen Manipulationen für beide Körper auf ein Minimum herabgedrückt.

Die erwähnten Krystallchen konnten nun entweder die Guajacylsäure, oder das Chromogen, oder endlich ein anderer, indifferenter Körper sein. Sie lösten sich sehr schwer, mit Zurücklassung der bräunlichen harzigen Verunreinigung in vielem Wasser, leichter in Alkohol und Aether und krystallisirten am deutlichsten aus der alkoholischen Auflösung durch freiwillige Verdunstung.

Sie stellen dann, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, sehr kleine blassgelbe quadratische Octaëder dar, an denen die Endecken mehr oder weniger abgestumpft sind, so dass sie unter dem Mikroskope zuweilen wie quadratische Tafeln erscheinen. Leider waren sie zu klein, um das Messen der Winkel mittelst des Reflexionsgoniometers zu gestatten, und ich muss mich darauf beschränken, die Formen, wie ich sie unter dem Mikroskope gesehen habe, hier so gut es gehen will, wiederzugeben.



Mit meinem geringen Vorrath an reiner Substanz zog ich es vor, statt Elementaranalysen

lieber eine Reihe von Versuchen anzustellen, welche Aufklärung darüber geben könnten, zu welcher Gruppe von organischen Körpern dieselbe zu zählen sei. Es sind folgende:

Die blassgelblichen Krystalle von eben beschriebener Form sind geruchlos, von rein bitterem Geschmack, hart, und zwar so, dass sie zwischen den Zähnen knirschen.

Auf Platinblech schmelzen sie über der Flamme zu einer durchsichtigen blassgrünlichgelblichen Masse, indem Wasser fortgeht, zersetzen sich dann unter Entwickelung stechender Dämpfe, und verbrennen endlich ohne Rückstand mit wenig Leuchten. In einer, an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, bildet sich bei höherer Temperatur ein braunes öliges Destillationsproduct, während gar nichts von dem Körper unzersetzt sublimirt.

In Alkohol, Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff löst er sich ziemlich leicht, sehr schwer hingegen in Wasser, Benzin, Chloroform und Terpenthinöl. Diese Lösungen reagiren vollkommen neutral, und die gesättigte wässerige bringt, in einem 24 Centimeter langen Rohre eingeschlossen, nicht die geringste Drehung der Polarisationsebene hervor.

Erhitzt man eine Mischung der Substanz mit Natronkalk, so entwickelt sich Ammoniak, so dass die Anwesenheit von Stickstoff unzweifelhaft ist; erwärmt man aber in einem Reagirglase ein wenig von dem Körper mit Kalilauge auf dem Wasserbade längere Zeit, so wird ein hineingeklemmtes Streifchen rothen Lakmuspapiers nicht gebläut, woraus man schliessen muss, dass der Stickstoff nicht in der Verbindung als Ammoniak enthalten ist. — Von wässerigem Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Kalk, Strontian wird sie mit tiefgelber Farbe gelöst, welche bei Zusatz einer Säure, selbst Essigsäure, sogleich verschwindet. Diese Verbindungen sind, wie es scheint, sehr lose, denn auch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft, sowie Verdunstung des Ammoniaks, lässt den Körper wieder in seiner Form als kleine Octaëder sich ausscheiden.

Schwache Säuren, wie Essigsäure, verdünnte Mineralsäuren, selbst concentrirte Chlorwasserstoffsäure verändern

ihn nicht, und selbst bei längerem Kochen wird nur die Auflösung eines Minimums, aber keine Spaltung erzielt.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt er eine sehr charakteristische Reaction; sie löst ihn nämlich leicht zu einer prachtvoll azurblauen Flüssigkeit auf, welche in dem Maasse als Feuchtigkeit aus der Luft absorbirt wird, nach und nach durch die zwischenliegenden grünen Nuancen in Gelb übergeht. Erwärmt man gelinde, so erzeugt sich die blaue Farbe wieder, und diess lässt sich wohl dreimal wiederholen, bis endlich doch theilweise Verkohlung eintritt. Setzt man gleich viel Wasser hinzu, so kommt eine prächtig violette Färbung vor, die aber rasch vorübergeht, indem Farblosigkeit eintritt.

Rauchende Salpetersäure löst den Körper ebenfalls, aber mit schön orangegelber Farbe auf; wird noch concentrirte Schwefelsäure hinzugethan, so tritt Roth ein. Mit Wasser lassen sich diese Auflösungen klar mischen.

Chlor, Brom und Jod bringen ähnliche orange Reactionen hervor, wie Salpetersäure.

Wässerige Auflösungen dieser Substanz werden gar nicht getrübt durch: Quecksilbcrchlorid, Eisenchlorid, Ferrocyankalium, essigsaures und schwefelsaures Kupferoxyd, aber fügt man zu letzterem Reagens noch Ammoniak, so entsteht die bekannte azurblaue Farbe, welche alle Kupfersalze zeigen, doch bald wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einen schmutziggrünen Niederschlag getrübt und bei dem Erhitzen fällt Kupferoxyd nieder. Hingegen bei essigsaurem Kupferoxyd wird die grüne Mischung nur tiefer grün durch Ammoniak und bleibt selbst nach dem Erhitzen klar.

Neutrales essigsaures Bleioxyd bringt eine schwache weissliche Fällung hervor, basisches aber einen dicken gelben Niederschlag, und beide lösen sich sowohl in überschüssiger verdünnter Essigsäure als auch in Kali leicht auf.

Aus allen diesen Versuchen lässt sich mit ziemlicher Bestimmtheit folgern, dass ich es mit dem von Pelletier beiläufig angeführten gelben Farbstoffe zu thun gehabt habe. Das Verhalten des Körpers wie eine schwache Säure, seine vielen farbigen Reactionen, seine optische Inactivität

sprechen dafür, dass er zu den stickstoffhaltigen Chromogenen zu stellen ist. Dass er ein im Harz bereits vorhandener und nicht erst durch die Behandlung mit Kalk gebildeter Stoff ist, geht daraus hervor, dass die ursprünglichen wässerigen Auszüge des Harzes das charakteristische Gelb- und Farbloswerden durch Basen und Säuren sehr deutlich zeigen. Seine Darstellung wird immer am einfachsten so gelingen, wie es mir der Zufall brachte, nämlich durch Behandlung des Harzpulvers mit Kalkmilch, Abdampfen, Wiederaufnehmen mit Wasser, Uebersättigen mit Essigsäure und langes Ruhen dieser Flüssigkeit. Die Anwesenheit des essigsauren Kalkes scheint das Krystallisiren zu befördern, Luft und höhere Temperatur aber den Körper zu einer harzartigen Substanz zu oxydiren.

Leider fiel seine Auffindung in die letzten Wochen meiner Arbeitszeit, so dass ich die für Stickstoffbestimmungen und Elementaranalysen nothwendigen Mengen nicht mehr beschaffen konnte. Aus 3 Pfund Harz hatte ich ungefähr 3 Decigrm. erhalten. —

Ich gehe nun weiter zur Betrachtung der Guajakharzsäure von Hlasiwetz.

Guajakharzsäure. Bei ihrer Darstellung befolgte ich genau die von Hlasiwetz angegebenen Methoden, welche kurz folgende sind:

Erste Methode: Man bringt eine alkoholische concentrirte klare Auflösung des Harzes mit einer solchen von Kali oder Natron zusammen, die ein Drittel vom Gewicht des Harzes an trocknem Kali enthält. Der nach einiger Zeit entstandene undeutlich krystallinische Bodensatz wird abgepresst, mit Alkohol gewaschen, wieder abgepresst, mit kalihaltigem Wasser ausgewaschen bis er weiss ist, dann durch Erwärmen in solchem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Dann wird er wieder gelöst und durch Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure die noch etwas verunreinigte Guajakharzsäure abgeschieden, welche dann durch Krystallisiren aus concentrirter Essigsäure vollständig gereinigt wird.

Bei der zweiten Methode wird das Harz gepulvert, mit Kalkmilch, die halb so viel Kalk enthält als Harz an-

Guajakharzsaures Bleioxyd. In eine kochende, in einem Kolben befindliche alkoholische Lösung von basischessigsaurem Bleioxyd wurde eben solche der Harzsäure hineinfiltrirt, so dass Bleiessig im Ueberschusse blieb; dann wurde das Gemisch, woraus sich ein weisser Niederschlag abschied, von der Luft abgeschlossen, eine Stunde im Dampfapparate erwärmt und endlich durch Decantiren mit kochendem Alkohol und später Wasser, vom Bleiessig befreit. Den Verschluss des Kolbens erreichte ich mit einem Kork, durch dessen Bohrung ein Stück einer Glasröhre ragte, welche durch ein ganz kurzes, seitlich etwas aufgeschlitztes und am Ende mit einem Glasstabe verstopftes Kautschukrohr verschlossen war. Auf diese Weise konnten wohl die Dämpfe hinaus-, aber keine atmosphärische Luft hineindringen.

Der möglichst rasch getrocknete weisse Niederschlag, dessen Gewicht bei 100° constant blieb, erlitt auch nach längerem Trocknen bei 130° keine Abnahme. Da die Bestandtheile des Guajakharzes durch höhere Temperatur der Oxydation natürlich noch zugänglicher werden, als sie es schon sind, erhitzte ich nicht weiter, zumal da die basischen Salze meist bei 130° ihr Wasser verlieren.

1) 0,17 Grm., bei 130° getrocknet, gaben:

Blei = 0,012 Grm.
Bleioxyd = 0,092 „ } woraus sich 55,97 Proc. Blei berechnen.

2) 0,178 Grm. gaben:

Blei = 0,005 Grm.
Bleioxyd = 0,102 „ } macht 55,62 Proc. Blei.

Das unzureichende Material gestattete nicht, auch die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auszuführen. so dass noch diese Versuche wünschenswerth sind; ebenso sehr ist die Erzeugung eines Aethers, die durch Behandlung einer alkoholischen Auflösung der Harzsäure mit trocknem salzsauren Gas nicht gelingt, vielleicht aber durch Erhitzen dieses Bleisalzes in verschlossenen Glasröhren mit Jodäthyl sich erreichen lässt.

Nach Hlasiwetz's Arbeiten ist die Guajakharzsäure zweibasisch, und zu schreiben:

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

doch wird es in Frage gestellt, ob sie nicht lieber

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{22}\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$$

anzunehmen ist, da ein Bleisalz nach der Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{22}\\Pb_4\end{matrix}\right\}O_4$$

55,95 Proc. Blei enthalten muss.

Dass die Bleiverbindung bei 130⁰ noch kein Wasser verliert, lässt annehmen, dass es eine neutrale ist. Durch Oxydation der Guajakharzsäure mittelst Salpetersäure erhält man keine Oxalsäure, welcher Umstand die Annahme eines sauerstofffreien Radicals

$$\overset{''''}{(C_{20}H_{22})}$$

befürworten würde. Die Arbeiten von Herrn Prof. Heintz sowie des Herrn Dr. Krug unter des ersteren Leitung haben gezeigt, dass oft die Bleiverbindungen für die Feststellung der Basicität der nichtflüchtigen organischen Säuren entscheidend sind.

Braune Mutterlauge, von der Gewinnung der guajakharzsauren Alkalien. Dieselbe ist noch stark alkalisch und mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol klar. Ich liess dieselbe in einem Trockenraume bei circa 30⁰ etwas verdunsten, so dass sie die Consistenz einer recht dichten Melasse annahm, behandelte sie dann mit absolutem Alkohol und erhielt dadurch noch eine geringe Abscheidung von guajakharzsaurem Kali und eine klare braune Flüssigkeit. Von letzterer durfte ich annehmen, dass sie entweder ganz oder fast frei von Guajakharzsäure sei, da in absolutem Alkohol das Kalisalz derselben äusserst schwer löslich ist. In dieselbe leitete ich getrocknete Kohlensäure so lange ein, bis nichts mehr absorbirt wurde, wodurch sich das Kali fast ganz als kohlensaures oder doppelt kohlensaures abschied. Die von demselben getrennte Flüssigkeit dunstete ich im Dampfbade unter Zusatz von Wasser und ein wenig Chlorwasserstoffsäure ab, bis der Alkohol verjagt war und das Harz sich ausgeschieden hatte, welches dann durch Wa-

schen mit Wasser vom anhängenden wenigen Chlorkalium befreit wurde und nach dem Erkalten eine spröde braune Masse darstellte. Diese war zum grössten Theil in Aether löslich, während ein hellbrauner Körper zurückblieb, und ich benutzte diese Eigenschaft, um so die Harze zu trennen. Das in Aether unlösliche werde ich weiter unten betrachten.

Die ätherische Tinctur versetzte ich mit etwas Kalilauge, welche sofort das gelöste Harz aufnahm, während der farblose Aether über derselben stand; diesen goss ich ab, verdünnte die Kaliharzlösung mit Wasser und fällte dieselbe mit essigsaurem Bleioxyd in 3 Portionen. Die grünlichgrauen Niederschläge wurden ausgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das entstandene Gemenge von Harz mit Schwefelblei wurde getrocknet und mit Alkohol ausgezogen.

Durch die verschiedenen Manipulationen mussten sicher etwa vorhandenes Gummi oder Guajacylsäure aus diesem Harze entfernt sein und die drei alkoholischen Lösungen enthielten eine in Aether lösliche Harzsäure mit Farbstoff verunreinigt. Durch frischgeglühte Thierkohle liesen sie sich nicht entfärben und wurden an der Luft vorübergehend blaugrün. Für die weitere Erörterung will ich sie mit A. bezeichnen.

Bleiessig brachte in der Flüssigkeit, welche von den durch Bleizucker erhaltenen Niederschlägen abgelaufen war, eine kleine Menge eines gelben Niederschlages hervor, der sich als eine Verbindung des gelben Farbstoffes mit Bleioxyd erwies.

Es gelingt nicht mit Hülfe von doppelt- oder einfachkohlensauren Alkalien eine schärfere Scheidung der Bestandtheile dieses Harzgemenges zu bewirken, als diess mit Aether geschehen ist. Hat man eine Lösung des Gemenges in Ammoniak und leitet Kohlensäure hindurch, so findet bald eine Ausscheidung von Harz statt, aber von Gemengen, indem die ersten Portionen aus viel von der in Aether löslichen mit wenig von der anderen, die letzten aus wenig der löslichen und viel der anderen Substanz bestehen.

Wird Guajakharz gepulvert und mit Kalkmilch gekocht, so wird ein grosser Theil des Farbstoffes ausgezogen, die Guajakharzsäure kann dann noch unrein aus dem getrock-

neten Gemenge durch Alkohol ausgezogen werden, und die beiden anderen harzigen Körper bleiben an Kalk gebunden zurück. Einen solchen, von Guajakharzsäure vollständig befreiten kalkhaltigen Rückstand löste ich in Alkohol und Salzsäure auf, filtrirte in vieles Wasser und wusch das ausgeschiedene Harz aus. Dann wurde es derselben Behandlung mit Aether, Bleizucker und Schwefelwasserstoff unterworfen, die oben beschrieben ist, und die 3 Harzlösungen, die ich erhielt, seien mit B. benannt.

B. hatte ganz dasselbe Ansehen und Verhalten wie A. und beiden suchte ich auf verschiedene Weise die reine Harzsäure zu entnehmen und zwar

1) durch partielle Fällung mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Bleioxyd und Zersetzung des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff.

2) Durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle.

3) Durch Lösen des abgeschiedenen Harzes in Kali, Abscheiden durch eingeleitete Kohlensäure und Auswaschen mit Wasser.

4) Endlich durch Krystallisiren aus Lösungen in Aether, Alkohol und Essigsäure, sowie mit Hülfe der Dialyse nach Graham.

Trotzdem gelang es nicht vollständig, den Farbstoff fortzuschaffen, auch krystallisirte die Substanz nicht, welche ich nun der Kürze wegen Guajakonsäure nennen will.

Guajakonsäure. Sie stellt im feinvertheilten Zustande ein weissliches geruch- und geschmackloses Pulver dar, während sie im dichten aus hellbräunlichen spröden Stücken von muscheligem Bruch besteht. Sie schmilzt bei 95—100° zu einer hellbräunlichen durchsichtigen Masse, welche bei dem Erkalten im Platinschiffchen ein lebhaftes knisterndes Geräusch, als Folge der ungleichen Zusammenziehung hervorbringt. Ob der Schmelzpunkt nach einmaligem Schmelzen höher gerückt ist, kann man deshalb nicht entscheiden, weil die Substanz auch nach dem Erkalten durchsichtig bleibt. Bei stärkerem Erhitzen in einem Glasrohr erzeugen sich die oft schon erwähnten öligen Destillationsproducte; hat die Luft Zutritt, so verbrennt die Substanz mit leuchtender Flamme ohne Rückstand.

Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Essigsäure lösen die Guajakonsäure sehr leicht, während sie in Wasser, Benzin und Schwefelkohlenstoff ganz, resp. fast ganz unlöslöslich ist. Die Lösungen in indifferenten Medien röthen blaues Lakmuspapier nicht.

Die Guajakonsäure ist eine linksdrehende Substanz und ihr specifisches Drehungsvermögen beträgt 32,33.

Die alkoholische Lösung enthielt 0,98 Proc., die Länge der Säule war = 24,7 Centim. Das spec. Gew. der Lösung bei 15° = 0,83. Die beobachtete Ablenkung = 6,5° Links, also

$$\alpha = \frac{6,5}{0,098 . 2,47 . 0,83} = 32,33.$$

Aus kohlensauren Alkalien wird von der schmelzende Säure die Kohlensäure ausgetrieben, die entstandenen Ve bindungen sind unkrystallisirbar und in Wasser und Alk hol leicht löslich, werden aber in diesen Lösungen dur Kohlensäure wieder zersetzt.

Von essigsaurem Calcium-, Baryum-, Strontium- u Bleioxyd, sowie basisch-essigsaurem Bleioxyd werden a der alkoholischen Lösung der Säure helle Niederschlä gefällt, die in den Fällungsmitteln etwas löslich sind. Ess saures Kupferoxyd wird nicht getrübt, salpetersaures Silb oxyd aber sogleich unter Bildung eines Metallspiegels ducirt.

Von Chlor, Brom, Jod, den Chloriden von Eisen, Go und Platin, von übermangansaurem Kali, und von Mang superoxyd wird die Lösung der Säure vorübergehend bläuet.

Rauchende Salpetersäure löst sie mit tief orangegel Farbe auf und mischt sich dann klar mit Wasser; ko man einige Zeit damit, so bildet sich Oxalsäure. In c centrirter Schwefelsäure löst sich die Guajakonsäure prachtvoll kirschrother Farbe auf, und bei dem Verdün mit Wasser scheidet sich dann ein flockiger violetter N derschlag ab, welcher Schwefel enthält. Durch den ve reinigenden gelben Farbstoff enthält die Säure auch et weniges Stickstoff, nämlich 0,8 p.C. Die Bestimmung d selben wurde nach der Methode von Will und Var

trapp aus dem Bleisalze gemacht, weil sich die freie Säure mit dem Natronkalk nur höchst unvollkommen mischen lässt.

1) 0,342 Grm. Bleisalz, bei 130° getrocknet, gaben 0,013 Grm. Platin, entsprechend 0,53 p.C. Stickstoff, für die freie Säure berechnet = 0,79 p.C.

2) 0,487 Grm. gaben = 0,019 Grm. Platin = 0,55 p.C. Stickstoff, respective = 0,82 p.C. in der Säure.

Diese Verunreinigung mit dem Chromogene erschien mir doch nicht so bedeutend, um weitere Analysen unnütz zu machen, welche doch einigermaassen einen Anhalt geben können, bis es später gelungen sein wird, die Säuren vielleicht krystallisirt und chemisch rein zu erhalten. Der Stickstoff [illegible] nungen [illegible] Gas, [illegible] Apparat nach Mulder [illegible].

[illegible] Kugelapparates zum [illegible] mit Natronkalk [illegible] Guajakonsäure [illegible]

1) [illegible]

2) [illegible]

3) [illegible]

[illegible]

	I.		II.		III.		Berechnet.		
C	= 68,71	= 11,45	68,96	= 11,49	69,16	= 11,52	38	= 228	= 69,51
H	= 6,81	= 6,81	6,70	= 6,70	6,08	= 6,08	20	= 20	= 6,09
O	= 24,48	= 3,06	24,34	= 3,04	24,76	= 3,09	10	= 80	= 24,39
								328	

woraus sich die empirische Formel $C_{19}H_{20}O_5$ ergiebt.

Die Bleisalze waren für die Analyse am besten geeignet; ich stellte solche mit neutralem wie basisch-essigsaurem Bleioxyde dar.

Guajakonsaures Bleioxyd. Eine alkoholische Lösung der Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer solchen von essigsaurem Bleioxyde vermischt, so dass erstere in die letztere gegossen wurde. Die über dem graulichweissen Niederschlage stehende Flüssigkeit enthielt überschüssigen Bleizucker und reagirte sauer. Das Salz wurde dann mit Alkohol und endlich mit Wasser vollkommen ausgewaschen und rasch getrocknet. Es hatte dann eine grau-grünliche Farbe, nahm, nachdem es bei 100⁰ ein constantes Gewicht gezeigt hatte, auch nach längerem Erhitzen bei 130⁰ nicht ab und hatte folgende Zusammensetzung:

1) 0,345 Grm., bei 130⁰ getrocknet, gaben nach sehr vorsichtigem Glühen in einem bedeckten Tiegel

Bleioxyd = 0,123 Grm. }
Blei = 0,015 „ } woraus sich 37,39 p.C. Blei berechnen.

2) 0,397 Grm. gaben:

Bleioxyd = 0,136 Grm. }
Blei = 0,021 „ } = 36,94 p.C. Blei,

wovon das Mittel = 37,16 p.C. ist. Ferner:

1) 0,367 Grm. gaben 0,567 Grm. Kohlensäure und 0,120 Grm. Wasser.

2) 0,328 Grm. gaben 0,507 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser.

	I.		II.		Berechnet.		
C	= 42,23	= 7,03	42,19	= 7,03	38	= 228	= 41,37
H	= 3,63	= 3,63	3,48	= 3,48	20	= 20	= 3,63
O	= 16,98	= 2,12	17,17	= 2,14	12	= 96	= 17,42
Pb	= 37,16	= 0,35	37,16	= 0,35	2	= 207	= 37,56
						551	

Wie ich schon weiter oben angeführt habe, sind die Blei-, Kalk- und Barytverbindungen etwas in dem überschüssigen Fällungsmittel löslich, und man kann sie dann

durch Vermischen dieser Flüssigkeiten mit viel Wasser als fast weisse flockige Massen wieder abscheiden. Ein so erhaltenes, mit Wasser vollkommen ausgewaschenes Product erkannte ich als ein Gemenge von dem neutralen Bleisalz mit Guajakonsäure, welches 18 p.C. Blei enthielt. Durch schnelles Auswaschen mit Alkohol kann man ihm die beigemengte Säure entziehen, geschieht diess aber langsam, so wirkt die Kohlensäure der Luft und das Salz zersetzt sich. Auch dieses Bleisalz verliert bei 130° nicht mehr Feuchtigkeit als bei 100°. Aus mehreren Bleibestimmungen erhielt ich 36,93 p.C. Blei als mittleres Resultat. Die Wägungen ergaben für Kohlensäure und Wasser:

1) 0,164 Grm. = 0,250 Grm. Kohlensäure und 0,056 Grm. Wasser.

2) 0,170 Grm. = 0,257 Grm. Kohlensäure und 0,072 Grm. Wasser, woraus sich weiter berechnet:

	I.		II.		Berechnet.		
C	= 41,75	= 6,95	41,17	= 6,86	38	= 228	= 41,37
H	= 3,79	= 3,79	4,70	= 4,70	20	= 20	= 3,63
O	= 17,53	= 2,19	17,20	= 2,15	12	= 96	= 17,42
Pb	= 36,93	= 0,35	36,93	= 0,35	2	= 207	= 37,56
						551	

Eine Bleiverbindung, welche genau auf dieselbe Weise erhalten worden war, wie ich bei der Guajakharzsäure diess beschrieben habe, nämlich durch Behandlung mit basischessigsaurem Bleioxyde, enthielt, bei 100° getrocknet, bedeutend mehr Blei, als das mit „Guajakonsaures Bleioxyd" bezeichnete Salz.

1) 0,182 Grm. gaben:

Bleioxyd = 0,085 Grm.
Blei = 0,004 „ } diess berechnet sich zu 47,58 p.C. Blei.

2) 0,122 Grm. gaben:

Bleioxyd = 0,051 Grm.
Blei = 0,010 „ } macht 46,94 p.C. Blei.

Sie verlor gleichfalls, bei 130° getrocknet, nichts mehr an ihrem Gewicht.

Fasse ich nun die Resultate dieser Analysen zusammen, so lässt sich vorläufig die Guajakonsäure mit der meisten Wahrscheinlichkeit als eine zweibasische Säure betrachten, in welcher man das zweiatomige Radical

$$\overset{\prime\prime}{\overline{(C_{19}H_{20}O_4)}}$$

annehmen müsste, also:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\overline{(C_{19}H_{20}O_4)}} \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ Guajakonsäure.}$$

Die bei 100⁰ geschmolzene Säure, oder das Anhydr

$$\overset{\prime\prime}{\overline{(C_{19}H_{20}O_4)}}O$$

und die neutralen Salze

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\overline{(C_{19}H_{20}O_4)}} \\ M_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Aus dem Bleigehalt des zuletzt beschriebenen Sal
könnte man zwar auch die Formel ableiten:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\overline{(C_{19}H_{19}O_3)}} \\ Pb_3\end{matrix}\right\}O_3$$

und danach die Säure für dreibasisch halten, indess die l der Analyse der freien Säure erhaltenen Zahlen würd hierzu nicht stimmen.

Es bleibt also einem Anderen, dem die völlige Rei darstellung der Guajakonsäure gelingt, noch vorbehalte diese Zweifel zu lösen. Diese Substanz macht ca. 70,35 p. des Guajakharzes aus, und mit Mangel an Material wür also nicht zu kämpfen sein, wohl aber noch sehr mit d Beseitigung des Farbstoffes.

β*Harz*. Der vierte, wichtige Bestandtheil des Guaja harzes ist ein in Aether äusserst schwerlöslicher Körpe dessen Darstellung und Eigenschaften ich nun beschreibe will. Ich will ihn zur kürzeren Fassung „βHarz" nenne

Nachdem ich aus den Harzgemengen, welche in d braunen Mutterlauge gelöst waren und dann durch Säure abgeschieden wurden, durch Digestion mit Aether de grössten Theil der Guajakonsäure entfernt hatte, unterwa ich die Rückstände einer weitern Behandlung mit Aethe bis zur Erschöpfung, im Mohr'schen Extractionsapparat wobei ich zur Erreichung der nöthigen Porosität die Sub stanz vorher mit Sand mischte. Das auf diese Weise er haltene Product wurde in Alkohol gelöst, mit frischge

glühter Thierkohle in der Wärme digerirt und dann die durch Verjagung des Alkohols möglichst concentrirte Lösung in Aether gegossen. Dadurch schied sich das βHarz als ein hellbrauner flockiger Niederschlag ab, den ich durch mehrmalige Wiederholung dieses Processes zu reinigen suchte.

Darauf wurde wieder in Alkohol gelöst und durch Vermischen mit Wasser ausgefällt, mit Wasser ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Es ist dann ein rothbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches, ohne unzersetzt flüchtig zu sein, auf Platinblech mit leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrannte. Bei 200° erst schmilzt es zu einer schwarzbraunen Masse und wird durch trockne Destillation in ölige Producte und Kohle zerlegt, indem sich auch weisse Dämpfe von stechendem Geruch entwickeln. Die Substanz enthält ebenfalls eine geringe Menge Stickstoff und wird von Alkohol leicht mit brauner Farbe gelöst, ohne dann eine Veränderung des blauen oder rothen Lakmuspapiers hervorzurufen. Ebenso wird sie von Essigäther und Essigsäure leicht aufgenommen, während sie in Wasser, Benzin, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich, resp. äusserst schwerlöslich ist.

1) 0,193 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,47? Grm. Kohlensäure und 0,101 Grm. Wasser.

2) 0,218 Grm. gaben 0,543 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser und daraus berechnen sich in Procenten:

	I.	II.	berechnet	berechnet
C	=67,68=11,28	67,93=11,32	[illegible]	[illegible]
H	= 5,82= 5,82	5,81= 5,81	14= 14= [illegible]	[illegible]
O	=26,50= 3,31	26,26= 3,25	[illegible]	12= [illegible]
			246	[illegible]

Die erstere empirische Formel:

$$C_{14}H_{14}O_4$$

kommt zwar den Resultaten der Analysen näher [illegible] nahe Verwandtschaft der Substanz mit den Harz[illegible] so hohem Kohlenstoffgehalt lässt die Formel

$$C_{20}H_{[illegible]}O_{[illegible]}$$

wahrscheinlicher werden.

Die Substanz wird von Kali, Natron, Ammoniak leicht zu grünlichbraunen Flüssigkeiten gelöst, aus denen sie durch Säuren wieder abgeschieden wird; durch essigsaures Blei-, Kupfer-, Baryum- und Calciumoxyd wird ihre alkoholische Lösung nicht gefällt, und Silbersalze werden rasch von ihr reducirt. Eine Behandlung mit basisch-essigsaurem Bleioxyde und Schwefelwasserstoff, wozu mir aber das genügende Material und die Zeit fehlte, dürfte wohl am ehesten zu ihrer Reinigung verhelfen. Von vielen oxydirenden Agentien wird das βHarz grün gefärbt und verliert seine Farbe erst nach längerer Zeit wieder, so namentlich von ein wenig rauchender Salpetersäure, von Chlor, Brom, Jod und Eisenchlorid.

In viel rauchender Salpetersäure löst sich der Körper mit rother, in viel concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe auf; erstere Lösung bleibt mit Wasser vermischt klar, aus der andern scheidet sich ein schmutzig braunvioletter flockiger Niederschlag ab.

Nach diesen hier angegebenen Erfahrungen lässt sich noch gar nichts über die Natur dieses βHarzes sagen, und können dieselben nur den weiter anzustellenden Versuchen zur Grundlage dienen.

Es folge nun eine kurze Zusammenstellung des von dem Guajakharze bekannten.

Das Harz enthält in 100 Theilen:

Guajakharzsäure	10,50
Guajakonsäure	70,35
βHarz	9,76
Gummi	3,70
Holztheile	2,57
In Wasser unlösliche fixe Bestandtheile	0,79
Guajacylsäure, Chromogen und Verlust	2,33
	100,00

Weder das rohe Harz noch irgend ein isolirter Bestandtheil desselben lässt sich durch Behandlung mit Säure oder Basen in zwei Körper spalten, deren einer Zucker ist so dass ich der Behauptung von Kosmann*), dass da

*) *Journal de Pharmacie et de Chimie XXXVIII, 22.*

XXXIX.
Ermittelung des Pikrotoxins in seiner Beimischung zum Bier.

Von
W. Schmidt in St. Petersburg.

Zu Anfang dieses Jahres wurde durch die hiesige Presse die Nachricht verbreitet, es werden bedeutende Mengen Kokelskörner (*baccae cocculi indici*) nach St. Petersburg eingeführt (mehr denn 400 Centner per Jahr), deren Verwendung eine geheimnissvolle sei, und die wahrscheinlich zu unerlaubten und schädlichen Zwecken dienten. Diese Nachricht erregte im Publikum die Besorgniss, man habe diese giftige Beere zum Verfälschen von Bier und anderen Getränken, wie Branntwein, bitteren Liqueuren u. dgl. verwandt, und diese Befürchtung wurde noch durch allgemeine Klagen über die betäubenden Eigenschaften der hiesigen Biere und deren eigenthümliche Bitterkeit verstärkt. Diese für die allgemeine Gesundheitspflege so wichtige Frage veranlasste eine gerichtliche Untersuchung, und aus einem Circular des Ministers des Innern, welches vor Kurzem erschien, ist zu ersehen, dass besagte Kokelskörner wirklich zu gesetzwidrigen und schädlichen Zwecken gedient haben (Verfälschen von Getränken, Vergiften von Fischen), und in Folge dessen ist die Einfuhr dieses Artikels, sowie jedwede Verwendung der Kokelskörner in ganz Russland nunmehr streng verboten und werden die vorhandenen Vorräthe vernichtet.

Durch obige Umstände wurde die Frage über die Ermittelung der Kokelskörner in ihrer Beimischung zum Biere und anderen Stoffen angeregt, und da keine sichere Methode zur Bestimmung des in den Kokelskörnern enthaltenen Bitterstoffes, des Pikrotoxins, bekannt war, so unternahm ich eine Erforschung desselben und es ist mir gelungen, das Pikrotoxin, selbst in sehr geringen Dosen und in jeder Beimischung, rein auszuscheiden und seine Gegenwart nachzuweisen.

Der von Herapath (*Hill-Hassall, Food and its adulterations, London* 1855, *pag.* 630) zur Entdeckung des Pikrotoxins vorgeschlagene Weg erwies sich als unbrauchbar, oder nur dann anwendbar, wenn die Beimischung eine so bedeutende ist, wie sie in der Praxis wohl nicht vorkommen kann. Das giebt Herapath auch selber zu, indem er sagt: die Ermittelung des Pikrotoxins ist eine sehr schwierige, und in vielen Fällen, wenn die Beimischung eine geringe war, konnte das Pikrotoxin durch kein Mittel aufgefunden werden. Sein Verfahren ist eine Wiederholung der von Hofmann und Graham zur Bestimmung des Strychnins angewandten Methode, und gründet sich auf die vermeintliche Eigenschaft der Kohle, das Pikrotoxin aus seinen Lösungen zu absorbiren. Das ist aber hier nicht der Fall. Die Kohle absorbirt das Pikrotoxin nur sehr unvollkommen, und so ist es auch erklärlich, dass Herapath nur bei grossen Mengen das Pikrotoxin in der Kohle wieder finden konnte. Knochenkohle, Thier- und Holzkohle mit heissen und kalten Lösungen von Pikrotoxin zu wiederholten Malen behandelt, und mit Wasser ausgewaschen, wie es Herapath beschreibt, nahmen nur sehr geringe Mengen Pikrotoxin auf; die durchgehende Flüssigkeit war bitter und enthielt das Pikrotoxin in reichlicher Menge. Dieser Weg, um das Pikrotoxin zu isoliren, ist nicht zu gebrauchen, er kann aber mit Nutzen angewandt werden, um aus dem Bier eine Menge Extractiv- und Farbestoffe und Harze u. A. auszuscheiden, deren Gegenwart bei der Extraction des Pikrotoxins hinderlich ist, und die von der Kohle zurückgehalten werden. Zum Extrahiren bediene ich mich des Amylalkohols; er löst das Pikrotoxin mit grosser Leichtigkeit, und entzieht es seinen wässrigen Lösungen, von denen es auch leicht zu trennen ist.

Zu meinen Versuchen bediente ich mich theils eines Aufgusses von Kokelskörnern in Wasser oder Bier, theils einer Lösung von Pikrotoxin, welche dem Biere zugesetzt wurde. Im erstern Falle wurden etwa 10—12 Grm. Kokelskörner, grob zerstossen, in etwa 2 Glas Wasser abgekocht. Sie ertheilten demselben eine braunrothe Färbung, welche dem Biere ziemlich ähnlich ist, und einen kaum bemerk-

bar bitteren Geschmack. Dieser Aufguss wurde einer Flasche Bier beigemischt. In anderen Fällen wurde einer Flasche Bier obengenanntes Quantum Kokelskörner zugesetzt, dasselbe zum Sieden erhitzt, und nach dem Kaltwerden filtrirt. Darauf wurde das Bier auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke eingedampft, und mit so viel warmem Wasser verdünnt, dass es eben nur flüssig und nicht zähe oder klebrig erscheint, worauf es erwärmt und mit 5—6 Grm. frisch ausgeglühter Thierkohle geschüttelt wurde. Nachdem es einige Stunden abgestanden, wurde das Bier von der Kohle abfiltrirt, leicht erwärmt und mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet, worauf man die Lösung abfiltrirt, die ungefähr ein Drittel vom ursprünglichen Volumen des Biers enthält. Sind diese Operationen mit der gehörigen Aufmerksamkeit ausgeführt worden, so erhält man, was sehr wesentlich ist, eine vollkommen klare und reine Lösung von weingelber Farbe Sollte sie noch der Reinigung bedürfen, so mag man sie mehrmals durch Kohle filtriren. Zu dieser gereinigten Bierlösung werden etwa 5—10 p.C. Amylalkohol, je nach der Menge der Flüssigkeit, welche man behandelt, zugesetzt, mit demselben zu wiederholten Malen tüchtig geschüttelt, und zum Abstehen an einen warmen Ort gestellt. Nach 24 Stunden hat sich die Schicht vom Amylalkohol von der untern Schicht abgeschieden, und in ihr ist der grösste Theil von Pikrotoxin aus der Bierlösung enthalten. — Um die letzten Spuren von Pikrotoxin aus dem Bier zu gewinnen, kann man die Behandlung mit Amylalkohol wiederholen. Sind alle vorhergehenden Operationen gut ausgeführt worden, so erhält man eine wasserhelle, klare Lösung von Amylalkohol. Nachdem man sie vermittelst einer Pipette abgehoben hat, giesst man sie in ein Porcellanschälchen und stellt dieses an einen mässig erwärmten Ort zum ruhigen und langsamen Abdampfen. Eine erhöhte Temperatur muss vermieden werden. Nach dem Abdampfen bleibt in dem Schälchen ein gelblichgefärbter Ring zurück, der aus einem Gemisch von Pikrotoxin, Amylalkohol, harzigen und ätherischen Theilen *besteht*. Man löst ihn erst in schwachem Weingeist, dampft

bis zur Trockne ab, löst darauf den Rückstand in etwas kochendem Wasser, dem man ein Paar Tropfen sehr schwacher Schwefelsäure zusetzt, kocht die Lösung einige Zeit, um die flüchtigen Beimischungen auszutreiben, setzt ein wenig Thierkohle hinzu, um die letzten Reste von Harzen und Extractivstoffen auszuscheiden und filtrirt. Das kleine, farblose Filtrat wird eingedampft, bis es einen deutlich bittern Geschmack zeigt, dann giesst man es in ein Fläschchen oder Probirgläschen, fügt Aether hinzu, schüttelt, und wenn der Aether, welcher das Pikrotoxin aufgelöst enthält, vollkommen von der untern Flüssigkeit abgestanden ist, hebt man ihn mit der Pipette ab, behandelt die Flüssigkeit noch einmal auf dieselbe Weise mit Aether, giesst allen Aether in ein Porcellanschälchen, fügt ein wenig Alkohol hinzu, und lässt verdampfen. Es bildet sich ein weisser oder etwas gelblich gefärbter Ring von Pikrotoxin. Man löst ihn in schwachem Weingeist, lässt langsam verdampfen und erhält die charakteristischen Krystalle von Pikrotoxin, von welchen gleich die Rede sein soll.

Um deutliche Krystalle zu bekommen, muss die Lösung eine vollkommen reine sein, und darf durchaus keine harzige Beimengungen enthalten. Ist daher der Aether gelblich gefärbt, so erhält man beim Abdampfen desselben einen glänzenden gelben Ring, oder eine klebrige, harzige Masse, aus welcher die Pikrotoxinkrystalle sich ausscheiden. In diesem Falle muss man, je nach den Umständen, entweder von neuem den Rückstand in Wasser auflösen, durch etwas Kohle filtriren, und wie oben mit Aether behandeln, oder die harzigen Theile durch wiederholtes Auflösen des Pikrotoxinrückstandes in Wasser entfernen. Zuletzt krystallisirt man das Pikrotoxin aus schwachem Alkohol.

In dem Bierrückstande, welcher mit Amylalkohol behandelt worden war, verbleiben noch Spuren von Pikrotoxin, welche man leicht extrahiren kann. Die Flüssigkeit wird erwärmt, ein wenig eingedampft, durch Kohle filtrirt, und ebenso wie das erste Mal mit Amylalkohol behandel u. s. w., worauf man diese Amylalkohollösung der ersten zusetzt.

Die Kohle, welche zum Klären des Bieres diente, sowie der Bleiniederschlag enthalten Spuren von Pikrotoxin

werden mit warmem, verdünnten Weingeist ausgezogen, c
man bis zur Trockne eindampft. Dieser Rückstand w
hierauf mit warmem Wasser extrahirt, und mit Amylall
hol, wie oben angegeben, behandelt, welchen man d
übrigen Amylalkohol zusetzt. Uebrigens ist diess Ext
hiren meist überflüssig, da man nur unbedeutende Spu
von Pikrotoxin erhält.

Die Extraction von Pikrotoxin aus weingeistigen L
sungen ist viel einfacher. Der Weingeist wird abgedam
der Rückstand mit kochendem Wasser ausgezogen, du
etwas Kohle filtrirt, etwas eingedampft, und wie oben
Aether extrahirt.

Auf diese Weise ist es mir gelungen, unbedeuten
Mengen Pikrotoxin aus dem Bier zu extrahiren. Die Geg
wart von 6—8 Grm. Kokelskörnern, welche einer halb
Flasche Wasser eine kaum bemerkbare Bitterkeit ertheil
konnte in einer Flasche Bier deutlich nachgewiesen werd
Pikrotoxin in reinem Zustande gab dieselben Resultate.
wurden 0,04 Grm. Pikrotoxin, die einem halben Glas W
ser einen äusserst schwachen Geschmack ertheilen,
grosser Deutlichkeit in einer Flasche Bier aufgefunden.

Die Extraction des Pikrotoxins aus den Kokelskörn
vermittelst Alkohol geht leichter und vollkommener als
Wasser. 13 Grm. Kokelskörner mit Alkohol extrahirt,
ben 0,05 Grm. Pikrotoxin. Die Angaben von Pelleti
und Couerbe über den Gehalt von Pikrotoxin in d
Kokelskörnern scheinen übertrieben zu sein, und wie
ihrer Abhandlung (Annalen der Pharmacie B. X. p. 1
zu ersehen ist, müssen sie mit sehr unreinem Material
arbeitet haben. —

Das Pikrotoxin ist ein stickstofffreier Körper und
zur Gruppe der Glykoside gerechnet. Es reducirt Ku
oxyd und kann durch die Fehling'sche Zuckerprobe
kannt werden. Diess ist zugleich ein Mittel, um
Pikrotoxin von den Alkaloiden zu unterscheiden, mit d
es in seinem äusseren Verhalten einige Aehnlichkeit
Werden Krystalle von Pikrotoxin erhitzt, se schmelz
und gehen in eine durchsichtige gelbe Masse über,
dem Caramel ähnlich ist. Bei höherer Temperatur

gewundenen Büscheln sich ausbreiten, und deren zierliche Form leicht von andern zu unterscheiden ist. Die Verdünnung der Lösung muss richtig getroffen werden, um diese Krystalle recht deutlich zu erhalten, und das gelingt leicht durch Zufügen von mehr oder weniger Alkohol, was man ohne Schwierigkeit nach ein Paar Versuchen trifft.

Von den Alkaloiden unterscheidet sich das Pikrotoxin, wie wir schon gesehen haben, durch seine Fähigkeit Kupferoxyd aus seinen alkalischen Lösungen zu reduciren. Von den übrigen Bitterstoffen des Pflanzenreichs sind die meisten, wie z. B. Lupulin, Gentianin, Cathartin, Pinipikrin, Ericolin, Menyanthin, Populin, Quercitrin, Colocynthin, Chinopikrin, Digitalin u. a. nicht krystallisirbar, die übrigen aber, wie Salicin, Aesculin, Fraxin, Absynthin, Columbin, Phloridzin, Santonin, Quassiin, Aloïn schon in ihrer Form mit Pikrotoxin nicht zu verwechseln. Von Letzteren kann überhaupt die Anwesenheit von nur wenigen, wie Aloïn, Quassiin, Absynthin, Santonin, auch Pikrinsäure im Bier vorausgesetzt werden, die sich aber vom Pikrotoxin leicht unterscheiden lassen.

XL.

Ueber Producte, die bei der fabrikmässigen Darstellung von Anilin erhalten werden.

Von
Dr. Karl Kraut.

(Aus dem Archiv der Pharmacie. Vom Verf. mitgetheilt.)

Herr Haarstick, Chemiker der Waltjen'schen Fabrik in Bremen, bemerkte, dass beim Rectificiren von Anilin, das nach Béchamp's Methode aus Nitrobenzol reducirt war, gegen Ende der Destillation ein in der Vorlage erstarrendes Product überging, und hatte die Güte, mir

dasselbe behufs weiterer Untersuchung zu übergeben. Die rohe butterartige Masse geräth erst bei etwa 275° in volles Sieden, sie wurde durch einmaliges Destilliren fast ungefärbt erhalten, während Theer zurückblieb. Das Destillat wurde mit Salzsäure und Wasser bis zur Lösung erhitzt, von einer kleinen Menge kohliger Substanz abfiltrirt und in die Kälte gestellt. Es erstarrte hierbei zum Krystallbrei, der gesammelt und einige Male mit kaltem Wasser gewaschen wurde.

Beim Umkrystallisiren zeigte sich, dass der Krystallbrei zwei verschiedene Substanzen enthielt, eine in Nadeln krystallisirend, leicht löslich in kochendem Wasser, ohne vorher zu schmelzen und bei geringer Abkühlung sogleich krystallisirend, eine andere in derben, zusammenhängenden Körnern anschiessend, die in kochendem Wasser zum Oel schmolzen, sich in mässiger Menge lösten und erst mehrere Stunden nach völligem Erkalten der Flüssigkeit wieder krystallisirten. In Folge dieses Verhaltens gelang die Trennung durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser. — Beide Substanzen zeigten sich frei von Salzsäure und Schwefelsäure und konnten nicht mit diesen Säuren verbunden erhalten werden.

Die *Nadeln* schmelzen bei etwa 140° *), sublimiren bei stärkerem Erhitzen und werden beim Auflösen des Sublimats in kochendem Wasser und Erkalten unverändert erhalten. Ihre wässrige Lösung färbt Chlorkalk nicht. Sie lösen sich in Vitriolöl und werden durch Wasser unverändert gefällt, in rauchender Salpetersäure, ohne dass diese Lösung durch Wasser eine Fällung erleidet, in Weingeist und Aether. Mit Vitriolöl und zweifach-chromsaurem Kali wird die Anilinreaction nicht erhalten. Bei den Stickstoffbestimmungen mit Natronkalk liefern sie in der vorgeschlagenen Säure Anilin. Da hiernach vermuthet werden

*) Im Haarröhrchen wurde anfangendes Schmelzen bei 135 bis 135,5°, vollständiges bei 139 bis 140° beobachtet, woraus sich der Schmelzpunkt mit Berücksichtigung der für die niedrigere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens nöthigen Correction zu 137,7° und 141,7° ergiebt.

konnte, dass sie ein Anilid seien, versuchte ich sie durch Erhitzen auf 175° mit weingeistigem Barythydrat im zugeschmolzenen Rohre zu zerlegen, erhielt aber der kleinen Menge wegen, die zu dem Versuche angewandt werden konnte, keine entscheidenden Resultate. Der Inhalt des Rohrs liess beim Destilliren eine sehr schwach alkalische Flüssigkeit übergehen, in der sich beim Stehen Krystallflittern, vielleicht der unveränderten Substanz, bildeten. Das Destillat gab mit einigen Tropfen Chlorkalk versetzt einen weisslichtrüben Niederschlag, der an der Luft braun wurde und sich in Salzsäure zur schönrothen Flüssigkeit löste. Es färbte sich mit Eisenchlorid in Berührung nach einigen Stunden weinroth und reducirte aus salpetersaurem Silberoxyd einen Metallspiegel. Vielleicht sind diese Reactionen einem sehr kleinen Anilingehalte in der weingeistigen Flüssigkeit zuzuschreiben. Der bei der Destillation bleibende Rückstand wurde durch Einleiten von Kohlensäure vom Aetzbaryt befreit. Nach dem Abfiltriren des kohlensauren Baryts blieb ameisensaurer Baryt gelöst, kenntlich an seinem Verhalten gegen Eisenoxyd- und Silbersalze, an dem Geruche der durch Schwefelsäure freiwerdenden Säure.

Die Analysen der Nadeln gaben keine übereinstimmenden Resultate, vielleicht weil die von verschiedenen Krystallisationen herrührende Substanz nicht ganz gleichartig war. Zu der dritten Analyse waren sie einige Stunden bei 100° getrocknet, erst später erkannte ich, dass sie bei dieser Temperatur schon langsam verdampfen. Die zu den übrigen Analysen benutzte Substanz war über Vitriolöl getrocknet.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*
C	71,78	72,44	70,69	73,11	69,69
H	7,55	7,57	7,41	7,88	7,53
N	4,53	—	—	—	—

Die oben erwähnten *Krystallkörner* wurden nur in kleiner, zu einer Analyse hinreichender Menge erhalten. Sie schmolzen bei 104 bis 105° (corrigirt 105,5° bis 106,5°), *färbten* Chlorkalk nicht und gaben wie die Nadeln beim

Erhitzen mit Natronkalk Anilin. Nach dem Trocknen über Vitriolöl wurden bei ihrer Analyse 71,33 p.C. C, 6,84 H und 4,50 N., aus einer zweiten Krystallisation 68,87 pC. C. und 6,81 p.C. H erhalten.

In den salzsauren Mutterlaugen, aus welchen die beschriebenen beiden Substanzen entfernt waren, wurde vergeblich nach Benzidin gesucht. Mit Natronlauge destillirt liessen sie viel Anilin übergehen, auf der rückständigen Flüssigkeit schwamm eine braune Masse, die abfiltrirt, in Salzsäure löslich gefunden und durch öfteres Ausfällen mit Natronlauge als zimmtbraunes Pulver erhalten wurde. Ihre salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, gab einen amorphen, braunen, in Weingeist, überschüssigem Platinchlorid und kochendem Wasser löslichen Niederschlag, der 24,6 und 23,6 p.C. Platin enthielt.

Durch die vorstehenden Versuche war das erhaltene Material verbraucht. Sie genügen nicht zur Feststellung von Formeln für die beschriebenen Körper, aber ich halte sie für geeignet zu zeigen, dass der Process der Anilinbildung verwickelter ist, als man gemeiniglich annimmt, und zur Bildung mannigfacher Nebenproducte Anlass giebt. Auffallend ist es, dass weder Benzidin, noch Azobenzid oder Azoxybenzid in der untersuchten Substanz gefunden wurden. — Ich wünsche auch hierdurch die Aufmerksamkeit der Anilinfabrikanten auf diese Nebenproducte zu lenken, denen es leicht sein wird, den Chemikern ausreichendes Material zu vollständiger Untersuchung zu verschaffen. Die Fabrik des Herrn Waltjen hat leider diesen Fabrikationszweig aufgegeben.

---

in neuerer Zeit ermittelt. Dieselbe entsteht durch Ei kung des Kohlenoxydes auf erwärmtes Kalium, bildet schwarze Masse, welche bisher mit dem Namen Kohlen kalium bezeichnet wurde. Man gewinnt sie auch im nen Zustande als Nebenproduct bei der Bereitung de tallischen Kaliums, wo die Bedingungen zu ihrer Bi vorhanden sind.

Kohlenoxydkalium.

Zu meinen Versuchen verwendete ich nicht direc reitetes reines Kohlenoxydkalium, sondern die bei ver denen Darstellungsweisen des Kaliums erhaltene sch Masse. Die directe Bereitung aus Kalium- und Kohler ist eben so kostspielig als gefährlich, besonders dann, es sich um die Darstellung grösserer Mengen der V dung handelt.

Bezüglich der Entstehung und der Eigenschafte Verbindung stimmen meine Beobachtungen mit jenen big's vollkommen überein und weichen daher von Brodie's theilweise ab. — Ich erhielt bei der Behan des erwärmten Kaliums mit trockenem Kohlenoxydga fänglich eine graue krystallinische Masse, die bei de tern Einwirkung des Gases in eine schwarze Substan gewandelt wurde und sich in ihren Eigenschaften vo bei der Kaliumbereitung gewonnenen reineren Producte unterschied. Sie stellte eine rein schwarze schwan Masse dar, welche in der Kugelröhre, worin sie be war, mit feuchter Luft in Berührung gebracht, unte plosion eine kermesrothe Farbe annahm und feucht w Die auf diese Art veränderte Masse löste sich dann Gasentwicklung im Wasser zu einer rothgelben, stark lischen Lösung auf. Alkohol schied aus derselben ein salz als rothen Niederschlag ab. Bleizuckerlösung gal dunkelrothe und Chlorbaryum eine karminrothe Fällu Brodie will dagegen bei seinen Versuchen statt schwarzgefärbten Substanz gleich ursprünglich ein d rothes Product erhalten haben. Ich muss daher anne dass das ursprüngliche Product Brodie's, auf irgend

Weise mit Feuchtigkeit in Berührung gekommen und daher die ursprüngliche Substanz theilweise verändert war, und wenigstens an der Oberfläche die von Brodie beschriebene dunkelrothe Färbung angenommen habe.

Was anderseits das Nebenproduct bei der Kaliumbereitung betrifft, so zeigte dasselbe je nach der Bereitungsmethode oder dem mehr oder weniger günstigen Gange der Operation abweichende Eigenschaften. Noch verschiedener war dasselbe, je nachdem es aus der Kupfervorlage oder den mit Steinöl gefüllten Vorlagsflaschen gewonnen wurde. Das der Kupfervorlage entnommene war in der Regel sehr unrein und bestand aus einem Gemenge von mehr oder weniger Kohle und der eigentlichen schwarzen Masse. Das reinste Product erhielt ich nur aus den Vorlagsflaschen und immer nur in kleinen Mengen. Es stellte ein sehr feines amorphes Pulver dar, in welchem man mit bewaffnetem Auge nur eine amorphe schwarze, in dünnen Lagen dunkelgrün aussehende Substanz und Steinöltröpfchen unterscheiden konnte. Von metallischem Kalium war keine Spur bemerkbar.

Die ferneren Eigenschaften dieses Nebenproductes [illegible] der Kaliumbereitung sind folgende:

1. In trockenem Steinöle und anderen wasser- und sauerstofffreien Oelen erhält sich die Masse bei gehöriger [illegible] nicht gar zu langer Aufbewahrung unverändert.

Wird die reine Substanz bei Abschluss der Luft [illegible] trirt, in Filtrirpapier gewickelt, durch Auspressen vom [illegible] befreit und schnell in den luftverdünnten Raum über [illegible] felsäure gebracht, so wird sie in kurzer Zeit voll[illegible] trocken und lässt sich in ein zartes schwarzes Pul[illegible] theilen.

Bringt man die so erhaltene trockene Masse [illegible] weder mit freiem, noch bewaffnetem Auge [illegible] lium sich entdecken liess, in trockene Luft, [illegible] sie keine sichtbare Veränderung; sie bleibt [illegible] färbt.

Feuchte Luft wirkt dagegen [illegible]

geführt wird. Hieraus folgte ferner, dass die Zusammensetzung der Verbindung, je nach der Dauer und der Intensität der Oxydation, auch eine verschiedene sein müsse, und dass die Kohlenoxydgruppe, welche ursprünglich an das Kalium gebunden war, je nach dem Grade der eingegangenen Veränderung andere Eigenschaften haben und einen andern Körper darstellen dürfte.

Die Ergebnisse der Untersuchung haben diese Annahme bestätigt.

L. Gmelin*) war der erste, der sich mit dem Kohlenoxydkalium und dessen Zersetzungsproducten beschäftigte. Ihm gelang es nur das letzte Umsetzungsproduct der schwarzen Masse darzustellen und zu untersuchen. Die Entdeckung der Krokonsäure haben wir ihm zu danken.

Berzelius und Woehler machten die Beobachtung, dass bei der Zersetzung der schwarzen Masse mit Wasser sich aus der Lösung des krokonsauren Kali's häufig ein cochenillrothes Pulver abscheide, welches Gmelin für das Kalisalz einer unbekannten Säure hielt, und vermuthete, dass sie eine von der Krokonsäure verschiedene Zusammensetzung haben dürfte.

F. Heller**) hat diese Beobachtung weiter verfolgt und nachzuweisen versucht, dass die schwarze Masse durch feuchte Luft in ein rothes, schwer lösliches Kalisalz verwandelt werde und eine neue Säure enthalte, die sich mit Schwefelsäure abscheiden lässt. Er nannte sie Rhodizonsäure und beschrieb dieselbe, welche er im reinen Zustande, wie ich vermuthe, nicht sah, als farblose Nadeln. Später nahm er diese Angabe zurück und will sie als blasspomeranzengelbe feine kurze oder auch sehr dunkle Nadeln von blaugrünem Metallglanz dargestellt haben.

Werner***) dagegen, der sich mit der Darstellung der

*) Gmelin's Handbuch der Chemie. V. 478, 4. Aufl.

**) J. F. Heller, Ueber Rhodizonsäure und Krokonsäure. Prag 1827.

***) Dies. Journ. 1838, 1. Bd.

Säure ebenfalls beschäftigte, erhielt die vermeintliche Rhodizonsäure von schwarzer Farbe, in Nadeln oder Dodekaëdern krystallisirt.

Wir werden später zeigen, dass schwarze Säuren wirklich existiren und dass Heller Unrecht that, seine erste Angabe bezüglich einer ungefärbten Säure zurückzunehmen. — Die übrigen Beobachtungen Heller's, namentlich die Versuche und Analysen behufs der Constatirung ihrer Zusammensetzung sind, ohne Werth.

Dagegen haben Brodie und in neuester Zeit Will*) durch ihre Arbeiten über denselben Gegenstand einiges Licht in das dunkle und verwirrte Capitel über Kohlenoxydkalium und Rhodizonsäure gebracht. — Brodie hat die Verhältnisse der Verbindungen des Kohlenoxydes mit Kalium durch exacte Versuche festgesetzt und Will einige rhodizonsaure Salze untersucht und die Zusammensetzung der Säure daraus erschlossen.

Die Ergebnisse meiner Arbeit gehen etwas weiter. Mir gelang es nämlich aus der schwarzen Masse ausser der Oxalsäure und Krokonsäure 3 Reihen Säuren abzuscheiden, welche untereinander und mit der ursprünglichen Substanz, dem Kohlenoxydkalium im genetischen Zusammenhange stehen. Wird nämlich die schwarze Masse in verschiedenen Stadien ihrer Umsetzung zur Darstellung von Rhodizonsäure verarbeitet, so erhält man auch verschiedene Säuren.

Wie bereits erwähnt, begleitet die Umwandlung der schwarzen Masse eine Farbenänderung. Die Masse erscheint, je nach dem Grade der Umsetzung, entweder grau, schwarzgrün, roth oder endlich gelb gefärbt. Mit dem Eintritte der gelben Farbe hat die Umänderung der Masse, welche durch Oxydation bedingt ist, ihr Ende erreicht. In diesem Stadium lässt sich aus derselben nur Krokonsäure und [illegible] säure darstellen.

Aus der vollkommen intacten [illegible] färbten Masse, also dem reinen [illegible]

*) Annalen der Chem. u. Pharm. [illegible] LXXXV, 48.

lium, dessen Zusammensetzung nach Brodie's Versuchen $= C_nO_nK_n$ ist, und somit auch als $C_{10}O_{10}K_{10}$ angenommen werden kann, habe ich durch einfache Zersetzung mit Salzsäure eine in weissen Nadeln krystallisirende Säure abgeschieden. Die procentische Zusammensetzung dieser Säure lässt sich durch $= C_nO_nH_n$ also auch $C_{10}O_{10}H_{10}$ ausdrücken. Sie ist also analog der Kohlenoxydkaliumverbindung, woraus sie abgeschieden wurde, zusammengesetzt.

Ich nenne diese Säure *Trihydrocarboxylsäure.*

Aus einer Masse, welche vor ihrer Verarbeitung auf Säuren mit Alkohol behandelt wurde, also nicht mehr intact, jedoch noch vollkommen schwarz war, erhielt ich die vorgenannte Säure nicht mehr, sondern eine andere in schwarzen Nadeln krystallisirende von der Zusammensetzung $C_5O_5H_4$ oder $C_{10}O_{10}H_8$.

Diese will ich *Bihydrocarboxylsäure* nennen.

Ist jedoch die Masse vor oder nach der Behandlung mit Weingeist in Contact mit Luft gekommen und bereits etwas verändert, dann krystallisiren nach der Zersetzung mit Salzsäure mehr oder weniger dunkle, granatrothe, fast schwarze Nadeln einer Säure, die ihrer Zusammensetzung nach $= C_{10}O_{10}H_6$ als *Hydrocarboxylsäure* bezeichnet werden muss.

Und ist endlich die Masse durch Einwirkung der Luft vollends roth geworden, dann lässt sich weder die eine noch die andere der vorangeführten Säuren daraus mehr abscheiden. Das Kalisalz aus dem die rothe Masse nun besteht und aus welchem ein anderes schön krystallisirendes erhalten werden kann, hat eine Zusammensetzung, welcher eine Säure $= C_{10}O_{10}H_4$ entspricht. Diese Säure, der ich den Namen *Carboxylsäure* beilegen will, kenne ich im freien Zustande nicht, dagegen führten die Kalisalze zu den Formeln $C_{10}O_{10}HK_3$ und $C_{10}O_{10}K_4$.

Sucht man nun diese Säure aus den genannten Salzen auszuscheiden, so erhält man eine in langen ungefärbten Prismen schön krystallisirende Säure. Ihre Zusammensetzung entspricht nicht mehr jener der Kaliumverbindung, woraus sie erhalten wurde, sondern führt zu der Formel $C_5O_6H_4$ und entsteht aus der Carboxylsäure einfach durch Aufnahme

der Elemente des Wassers und Spaltung des Moleküls nach der Gleichung:

$$C_{10}O_{10}H_4 + 2.H_2O = 2.(C_5O_6H_4).$$

Diese Säure stellt nun die Rhodizonsäure dar, deren Salze von Will untersucht, zu derselben Formel führten.

In die Kaliumverbindungen dieser genannten Säuren, denen auch die bereits bekannte Krokonsäure anzureihen ist, wird also die schwarze Masse in Folge der Einwirkung feuchter Luft nach und nach umgewandelt. Diese Umwandlung beruht auf der Oxydation des Kaliums. Bei dem Uebergange des einen Salzes in das andere treten unter Aufnahme von je ein O zwei Atome K als Kaliumoxyd aus der Verbindung, und es entstehen aus der ursprünglichen schwarzen Masse $= C_{10}O_{10}K_{10}$ die Verbindungen:

$$C_{10}O_{10}K_{10} + O = C_{10}O_{10}K_8 + K_2O$$
$$C_{10}O_{10}K_8 + O = C_{10}O_{10}K_6 + K_2O$$
$$C_{10}O_{10}K_6 + O = C_{10}O_{10}K_4 + K_2O$$

Das Kohlenoxydkalium geht also durch Oxydation endlich in $C_{10}O_{10}K_4$ = carboxylsaures Kali über.

Mit dem gebildeten carboxylsauren Kali hört wohl die directe Oxydation auf, aber nicht eine weitere Veränderung der Kaliumverbindung. Es treten nun Spaltungen des Moleküls ein und diess findet entweder ohne oder unter Aufnahme der Elemente des Wassers Statt.

Im erstern Falle spaltet sich das Molekül carboxylsaures Kali, in zwei Moleküle krokonsaures Kali:

$$C_{10}O_{10}K_4 = 2.(C_5O_5K_2).$$

oder es bildet sich bei geeigneter Behandlung mit Wasser aus

$$C_{10}O_{10}K_4 + 2.H_2O = 2.(C_5H_2K_2O_6) =$$

rhodizonsaures Kali, nämlich das früher schon einmal erwähnte schwer lösliche cochenillrothe Pulver, welches jedoch unter Umständen wieder in krokonsaures Kali übergehen kann.

Das Endproduct der Umwandlung der schwarzen Masse ist also entweder das rhodizonsaure oder das krokonsaure Kali, und die intermediären Producte bilden die Kaliumverbindungen der vorangeführten oder Carboxylsäure.

Aus dem Vorangehenden wird es nun klar, dass die schwarze Masse, wenn sie nicht gleich nach ihrer Gewinnung verarbeitet wird, sondern längere Zeit aufbewahrt, mit Feuchtigkeit und Luft mehr oder weniger in Berührung kam, -ans einem Gemenge der verschiedenen Kaliumverbindungen bestehen wird, und dass dann aus derselben nicht bloss die eine oder die andere, sondern Gemenge der oben benannten Säuren abgeschieden und erhalten werden müssen. Diess erklärt auch die Thatsache, warum die Chemiker, welche sich mit der Darstellung der Rhodizonsäure beschäftigten, so verschieden aussehende Rhodizonsäuren gesehen haben wollten. Ehe mir die eben besprochenen Eigenschaften der schwarzen Masse bekannt geworden, hielt auch ich die Existenz und Darstellung nur einer Säure, der sogenannten Rhodizonsäure, für möglich und gewann bei meinen ersten Versuchen, wobei ich diese wesentlichen Eigenschaften noch nicht berücksichtigen konnte, auch nur die Rhodizonsäure oder Gemenge dieser Säure mit Krokonsäure und Bihydrocarboxylsäure.

I. Trihydrocarboxylsäure.

Die Trihydrocarboxylsäure entsteht aus der Bihydrocarboxylsäure durch Einwirkung reducirder Körper.

Sie lässt sich auch unmittelbar aus der ursprünglichen schwarzen Masse durch Salzsäure abscheiden. Die schwarze Masse muss jedoch für diesen Zweck noch vollkommen intact, durch feuchte Luft nicht im mindesten verändert sein. Aus einer Masse, welche bereits mit Feuchtigkeit oder Luft in Berührung kam, oder längere Zeit, selbst unter Steinöl, aufbewahrt wurde, erhielt ich entweder keine Spur oder nur sehr geringe Mengen dieser Säure. — Wird frische, schwarze, kaliumfreie Masse bei Abschluss der Luft abfiltrirt, das Steinöl durch Pressen schnell fortgeschafft und dann in Weingeist, der mit einer hinreichenden Menge Salzsäure versetzt ist, eingetragen, so scheiden sich unter Aufbrausen von Kohlensäure, die von dem kohlensauren Kali herstammt, welches die schwarze Masse nebst freiem Kali in der Regel begleitet, Krystalle von Chlorkalium ab und man erhält eine, namentlich bei Anwendung reinerer Masse

fast farblose Flüssigkeit, aus der beim Verdunsten unter Abschluss der Luft lange, ungefärbte seidenglänzende Nadeln herausfallen. — Die ersten Krystalle sind gewöhnlich vollkommen ungefärbt; die später oder oben an den Wänden der Schale anschiessenden sind theils schiefergrau, theils mehr oder weniger röthlich; die zuletzt auskrystallisirten erscheinen auch schwarz. — Die erste Krystallisation besteht aus reiner Trihydrocarboxylsäure und braucht nur mit etwas kaltem Weingeist gewaschen zu werden. Die späteren Krystallisationen enthalten schon mehr oder weniger Bihydrocarboxylsäure beigemengt. Die erwähnte röthliche Färbung erscheint nur, wenn Ammoniak Zutritt fand.

Bequemer ist die Darstellung der Säure aus der Bihydrocarboxylsäure, von der sie sich, wie vorne bereits ersichtlich, nur durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasserstoff unterscheidet. Reductionsmittel, wie Zink mit Schwefelsäure, Jodwasserstoff oder Schwefelwasserstoff überführen die Bihydrocarboxylsäure in Trihydrocarboxylsäure. Am besten gelingt die Operation mit Schwefelwasserstoff.

Unreine Bihydrocarboxylsäure wird in Alkohol gelöst und die gesättigte Lösung in einer gut verschliessbaren Flasche mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffes wird die dunkelpäonienrothe Farbe der Lösung der Bihydrocarboxylsäure nach und nach blässer und endlich ganz farblos, oder sie bleibt bei vorkommenden Verunreinigungen nur sehr schwach gelblich gefärbt. Während dem Entfärben der Lösung scheiden sich aus derselben weisse, seidenglänzende, mitunter ziemlich lange Nadeln aus, unter denen Krystalle von Schwefel zu unterscheiden sind. Ist die Reaction beendet, wird also die Flüssigkeit nicht weiter mehr entfärbt, so verschliesst man die Flasche und lässt sie in der Kälte stehen, bis der grösste Theil der noch gelösten Säure herauskrystallisirt. Die am Filtrum gesammelten Krystalle werden mit kaltem Weingeist gewaschen, dann in der möglichst kleinsten Menge heissen Wassers, dem man etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt hatte, gelöst und wieder unmittelbar in die verschliessbare Flasche, woraus die Luft durch Schwefelwasserstoffgas verdrängt wurde, filtrirt und dann unter [illegible]

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C_2	24	41,38	41,03	41,33
H_2	2	3,45	3,42	3,78
O_2	32	55,17		
	58	100,00		

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Säure mit jener des Kohlenoxydkaliums, welche Brodie durch directe Versuche $= C_nO_nK_n$ oder auch $= C_2O_2K_2$ ermittelt hat, so ergiebt sich, dass sie der Kohlenoxydkalium-Verbindung vollkommen entspricht.

In der Säure findet sich das Kalium des Kohlenoxydkaliums durch Wasserstoff ersetzt, und da dieselbe aus dem Kohlenoxydkalium einfach durch Zerlegung mit Salzsäure erhalten wurde, so sollte die schwarze Masse auch als die Kaliumverbindung dieser Säure angesehen werden können. Hieraus würde sich weiter die Betrachtung ergeben, dass aus dem Kohlenoxydgas bei seiner Verbindung mit Kalium ein neues Radical entstand, welches in dieser Verbindung das Kalisalz und mit Wasserstoff die entsprechende Säure darstellt, deren sämmtlicher Wasserstoff sich wieder durch Kalium oder andere Metalle ersetzen lassen sollte.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, zur Analyse geeignete Salze der Trihydrocarboxylsäure darstellen und untersuchen zu können, so werden wir doch sehen, dass nicht aller Wasserstoff derselben, wie aus dem Oberwähnten zu schliessen wäre, durch Metalle ersetzbar ist, und dass daher mit der Säure keine Salze existiren und somit auch nicht dargestellt werden können, welche der Zusammensetzung der ursprünglicheu Kaliumverbindung, der schwarzen Masse nämlich, entsprächen. Ich war daher, da mir die Darstellung reiner, unveränderter Salze nicht gelang, auch nicht in der Lage, das Molekül der Säure durch den Versuch zu bestimmen. Es kann also der Analyse zufolge ebenso gut $C_2O_2H_2$ als ein Multiplum dieser Verhältnisse sein. — Aus der Untersuchung der später anzuführenden Säuren, in deren Molekül C_{10} enthalten sind und deren Ausgangspunkt die Trihydrocarboxylsäure ist, lässt sich der Schluss ziehen, dass in derselben auch nicht weniger als C_{10} enthalten sein können und dass das Molekül

der Säure durch $C_{10}O_{10}H_{10}$ ausgedrückt werden müsse. Schon die einfache Relation zwischen dieser Säure und der zunächst anzuführenden Bihydrocarboxylsäure würde uns, wenn keine anderen Gründe vorlägen, bestimmen, das Molekül der Säure $C_{10}O_{10}H_{10}$ anzunehmen. Es ist bereits oben gesagt worden, dass aus der Trihydrocarboxylsäure durch Oxydation an der Luft Bihydrocarboxylsäure entstehe und dass diese Säure bei geeigneter Behandlung mit Reductionsmitteln wieder in Trihydrocarboxylsäure übergehe. Die Formel der Bihydrocarboxylsäure lässt sich durch $C_5O_5H_4$ oder durch $C_{10}O_{10}H_8$ ausdrücken. Nach dem ersteren Ausdrucke würde der Trihydrocarboxylsäure die Formel $C_5O_5H_5$ zukommen. Diese ist aber weder möglich, noch wahr. Nimmt man jedoch als Formel der Bihydrocarboxylsäure $C_{10}O_{10}H_8$ an, so entspricht dann der Trihydrocarboxylsäure die Formel $C_{10}O_{10}H_{10}$. Vergleicht man diese unter einander, dann lässt sich die Oxydirung der einen und die Hydrogenisirung der andern Säure einfach und wissenschaftlich erklären und durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_{10}O_{10}H_{10} + O = C_{10}O_{10}H_8 + H_2O$$
$$C_{10}O_{10}H_8 + H_2S = C_{10}O_{10}H_{10} + S$$

Es wird sich aus dem Späteren ergeben, dass diese Annahme die richtige ist und dass die rationelle Formel der Trihydrocarboxylsäure $= C_{10}O_{10}H_{10}$ typisch durch $\left.\begin{matrix} H_3C_{10}O_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$ ausgedrückt werden müsse*). Dieser typische Ausdruck zeigt eine Ungleichwerthigkeit der Wasserstoffatome der Säure an.

Zur leichteren Uebersicht und eingehenderen Würdigung der folgenden Versuche und Analysen will ich die auf die Ungleichwerthigkeit der Wasserstoffatome bezüglichen theoretischen Ergebnisse der Untersuchung vorangehen lassen.

---

*) Ich führe den Wasserstoff in den Formeln vor dem Kohlenstoff und als 2 Atome = H nur desshalb an, weil diese Ausdrucksweise mit den Reactionen im Einklange steht, die Dignität desselben auffälliger macht und auch den angenommenen Namen der Säuren entspricht.

und müsste logisch statt Kohlenoxydkalium durch Kaliumcarboxylkalium bezeichnet werden.

Wir haben bei dem Studium der Eigenschaften der Trihydrocarboxylsäure gesehen, dass von den dem Radicale zugehörigen 6 Atomen H 2 Atome H am schwächsten gebunden und viel leichter beweglich sind, als die übrigen 4 Atome. Sie werden schon an der Luft oxydirt, und die Säure durch diesen Wasserverlust in eine andere übergeführt. Dieselbe Eigenschaft der leichten Beweglichkeit tragen nun in der schwarzen Masse auch 2 Atome K an sich. Sie müssen somit denselben Platz einnehmen und einen gleichen Werth haben, wie das Molekül H in der Säure. Diese 2 Atome K sind es nun, welche sich wie freies Kalium verhalten, das Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzen und zu den vorkommenden Explosionen Veranlassung geben. Den übrigen 4 Atomen K kömmt diese Eigenschaft nicht mehr zu. Sind einmal diese 2 Atome K aus der Verbindung getreten, ohne dass eine weitere Zersetzung der restlichen Verbindung Platz gegriffen hätte, was bei der Behandlung der schwarzen Masse mit Alkohol stets der Fall ist, so löst sich dann die Masse, deren Zusammensetzung nur $= \left.\begin{matrix} K_2C_{10}O_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$ sein kann, weil aus ihr die Bihydrocarboxylsäure $= \left.\begin{matrix} H_2C_{10}O_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$ abgeschieden wird, ganz ruhig und ohne jede Gasentwickelung in Wasser auf.

Diese theoretischen Betrachtungen, welche sich auf die Eigenschaften unserer Körper gründen und aus den Resultaten der Versuche selbst hervorgegangen sind, sollen nur der Ausdruck für die Reactionen sein und das Verständniss der nachfolgenden Capitel unterstützen.

Salze der Trihydrocarboxylsäure.

Wie im Vorhergehenden erwähnt wurde, gelang es mir nicht, Salze der Trihydrocarboxylsäure darzustellen und zu untersuchen. Es kann jedoch kein Zweifel darüber sein, ob sie existiren oder nicht. Die fraglichen Salze entstehen auch wirklich und bilden sich auf die gewöhnliche Weise; doch werden sie, einige schon im nächsten Moment

nach ihrer Entstehung, andere erst später zersetzt, und, je nach der Base, in Verbindungen einer oder der andern später anzuführenden Säuren umgewandelt. Sie theilen die Veränderlichkeit in gleichem Maasse mit der Säure und dem Kohlenoxydkalium. Die Eigenschaft der Trihydrocarboxylsäure, einen Theil des Wasserstoffs durch Oxydation an der Luft leicht und schnell zu verlieren, weist darauf hin, dass die leichte Veränderlichkeit und schnelle Umwandlung ihrer Salze denselben Grund haben und jedenfalls, wie bei ihr und der schwarzen Masse auf Oxydation beruhen dürfte. Die Säure geht mit allen Basen in Verbindung. Mit Alkalien entstehen im Wasser lösliche, mit den anderen Metallen schwer oder unlösliche Verbindungen. Sie werden entweder sogleich oder in kurzer Zeit schwarz oder roth gefärbt und sind dann keine Verbindungen der Trihydrocarboxylsäure mehr.

Sie können nur bei völligem Abschluss der Luft dargestellt werden. Mir stand leider nicht so viel Material zu Gebote, um mich mit der Darstellung derselben befassen zu können.

Ehe mir die Veränderlichkeit der Salze und der Grund davon bekannt war, versuchte ich auf gewöhnlichem Wege mehrere derselben behufs der Analyse in grösserer Menge darzustellen und zwar:

a) Ein Bleisalz.

Durch essigsaures Blei entstand in der wässrigen Lösung der Säure ein violetter Niederschlag. Beim Trocknen nahm er eine dunkelblaue Farbe an. Durch Reiben wurde er kupferroth und metallglänzend.

Die gefundene Zusammensetzung führt zu der Formel $C_{10}H_4Pb_8O_{12}$. Diese verlangt in 100 Theilen:

		Ber.	Gef.
C_{10}	120	10,49	10,14
H_4	4	0,35	0,40
Pb_8	828	72,38	73,10
O_{12}	192	16,78	
	1144	100,00	

b) Ein Ammoniaksalz.

Zur Darstellung desselben wurde eine weingeistige Lösung der Säure mit Ammoniak versetzt; die Flüssigkeit trübte sich sogleich und ein schmutzig gefärbter Niederschlag blieb suspendirt. Unter dem Mikroskope bestand derselbe aus kleinen schmutzig gefärbten, durchsichtigen Prismen, die jedoch nur kurze Zeit ihre Gestalt und das übrige Aussehen behielten und sich, während eine Bewegung unter ihnen eintrat und gleichzeitig die Flüssigkeit von der Oberfläche aus eine gelbe, endlich rothgelbe Farbe annahm, in lange schwarz gefärbte Nadeln verwandelten. Das abfiltrirte, im Vacuo getrocknete Salz bildete ein dunkelblaugrünes, glänzendes Krystallmehl, welches unter dem Mikroskope aus dunkelschwarzblauen Nadeln bestehend erschien. Es löste sich im Wasser zu einer rothgelben neutralen Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft bald zersetzt und blassgelb gefärbt wurde. Beim raschen Abdampfen krystallisirten aus derselben im reflectirten Licht blaugrüne, im durchfallenden kermesrothe, kurze, rhombische Säulen.

Wegen Mangel an Präparat konnte nur der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt werden.

0,273 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,3595 Grm. Kohlensäure und 0,0988 Grm. Wasser.

Diese Ergebnisse entsprechen 35,91 C und 4,01 H und führen zu der Formel $\mathrm{C}_{10}H_{13}N_3\mathrm{O}_{10}$, welche verlangt:

		Ber.	Gef.
C_{10}	120	35,82	35,91
H_{13}	13	3,38	4,01
N_3	42	12,54	
O_{10}	160	47,76	
	335	100,00	

Vergleicht man nun die Zusammensetzung der beiden Salze mit jener der Säure, woraus sie dargestellt wurden, so ergiebt sich keine Uebereinstimmung und weder das eine noch das andere Salz kann als Verbindung der Trihydrocarboxylsäure angesehen werden.

Das Bleisalz stellt nämlich eine basische Verbindung der Bihydrocarboxylsäure dar. Erinnert man sich an die Eigenschaft der Trihydrocarboxylsäure, ein Mol. H durch Oxydation schon an der Luft zu verlieren, so wird das Entstehen einer Bleiverbindung der Bihydrocarboxylsäure aus der ersteren Säure erklärlich und nicht befremden.

Die Umwandlung geschieht hierbei durch Oxydation, indem Θ zutritt.

$$C_{10}H_{10}\Theta_{10} + 4.Pb_2\Theta + \Theta = (C_{10}H_4Pb_4\Theta_{10} + 2.Pb_2\Theta), 3.H_2\Theta.$$

Die typische Formel für dieses basische Bleisalz der Bihydrocarboxylsäure wird lauten: $\left.\begin{matrix}H_2C_{10}\Theta_6\\Pb_4\end{matrix}\right\}\Theta_4 + 2.Pb_2\Theta.$

Das Ammoniaksalz ist dagegen weder die Verbindung der Trihydro- noch der Bihydrocarboxylsäure. Die Zusammensetzung desselben führte zu der Formel: $C_{10}H_{13}N_3\Theta_{10}$, und ist daher ein Salz der Carboxylsäure, worin 3 Atome basischen Wasserstoffs durch 3 Ammonium ersetzt sind $= \left.\begin{matrix}C_{10}\Theta_6\\H\\3(NH_4)\end{matrix}\right\}\Theta_4$. Es entstand wie das Vorhergehende durch Oxydation. Durch Zutritt von 3Θ trennten sich die drei radicalen Wasserstoffmoleküle der Säure und gaben zu der Entstehung der Carboxylsäure Veranlassung. Alkalische Basen steigern die Oxydirung und in ihrem Beisein werden alle 3 Mol. radicalen Wasserstoffs der Trihydrocarboxylsäure oxydirt und, wie dieses Beispiel zeigt, das Radical Wasserstoff frei.

Dieses Ammoniaksalz findet ein Analogon an einem später bei der Carboxylsäure anzuführenden krystallisirten Kalisalze, welches direct aus der schwarzen Masse durch Lösen derselben und Krystallisiren erhalten wurde.

Diese Salze bestätigen das früher Gesagte; sie gaben mir Aufschluss über die Veränderlichkeit der Trihydrocarboxylsäureverbindungen und waren Veranlassung zu nachstehenden mikrochemischen Versuchen mit den Alkalien, bei welchen die Bildung und schnelle Zersetzbarkeit der Salze ganz besonders in Erscheinung tritt.

Bringt man wässrige Lösungen von Aetzalkalien und dieser Säure zusammen, so scheidet sich kein Niederschlag

ab, sondern die Flüssigkeit bekommt blos eine schmutzige etwas ins Grünliche ziehende Farbe; durch Einwirkung der Luft wird sie nach und nach rothgelb gefärbt. Führt man den Versuch mit weingeistigen Lösungen aus, so entsteht augenblicklich ein schmutzig gefärbter krystallinischer Niederschlag, welcher sich sehr schnell verändert, zuerst schwarz und endlich roth wird.

Macht man den Versuch bei völligem Luftabschluss und bringt zu Krystallen reiner Trihydrocarboxylsäure z. B. unter einem Deckgläschen ätzende Alkalien, wie Ammoniak oder Aetzkalilauge, so entsteht eine ungefärbte Lösung der Säure, und in kurzer Zeit beginnt die Krystallisation. Das Ammoniaksalz schiesst in ungefärbten Nadeln gewöhnlich in vier- oder sechsseitigen Prismen an. Wird das Deckgläschen, wenn sich die Krystalle weiter nicht mehr vermehren, abgenommen nnd auf diese Weise der Luft Zutritt gestattet, so verwandeln sich die ungefärbten durchsichtigen Krystalle fast augenblicklich in lange blauschwarze Nadeln.

Bleiben diese Nadeln noch länger der Luft ausgesetzt oder werden sie in Berührung mit Wasser gebracht, so entsteht abermals eine Veränderung derselben, sie verwandeln sich nämlich eben so schnell in dicke kurze Säulen von kermesrother Farbe.

Bei dem Kalisalze findet derselbe Vorgang statt. Aus der ungefärbten Lösung krystallisiren kleine, etwas schmutzig gefärbte, büschelförmig angereihte Nadeln, die mit der Luft in Berührung gebracht in blauschwarze Nadeln, dann in kermesrothe Säulen und endlich in gelbe Krystalle übergehen. Die Trihydrocarboxylsäure giebt also mit Alkalien ungefärbte krystallisirte Verbindungen, welche durch Einwirkung der Luft schwarz und roth gefärbt werden und sich endlich in krokonsaure Salze umsetzen. Die Verbindungen der Trihydrocarboxylsäure mit Alkalien haben also ähnliche Eigenschaften, wie die schwarze Masse selbst.

Da ich aus Mangel an Material selbst darauf verzichten musste, mir reine unveränderte Salze darzustellen und sie zu studiren, andererseits es aber wichtig erschien, durch den Versuch zu bestimmen, wie viele Wasserstoffatome der

Säure durch Metalle, namentlich durch Kalium ersetzbar sind, so versuchte ich wenigstens die Darstellung des Kalisalzes bei möglichstem Abschluss der Luft. Zu diesem Behufe wurde die weingeistige Lösung der Säure in einen Ueberschuss einer alkoholischen Kalilösung gebracht, der entstandene schmutziggelbliche Niederschlag ausgewaschen, bis der Waschalkohol nicht mehr alkalisch reagirte, und endlich getrocknet. Trotzdem, dass der Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt war und auch das Trocknen des Salzes in demselben bei 100° C. stattfand, brachte ich das Salz doch nicht im unveränderten Zustande auf die Wage. Oberflächlich hatte es einen leichten Stich ins Rothe, im Innern war es schon schwarz.

Die ferneren Eigenschaften des Salzes waren: Es löste sich im Wasser zu einer rothgelben neutralen Flüssigkeit auf, welche beim Stehen an der Luft erblasste. Nach dem Verdunsten krystallisirten aus derselben gelbe Nadeln von krokonsaurem Kali und eine kleine Menge ungefärbter Krystalle, welche sich als oxalsaures Kali erwiesen. Während und nach der Zersetzung blieb die Reaction der Lösung fast neutral.

0,6025 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz gaben 0,3[illegible] Grm. kohlensaures Kali = 37,48 p.C. Kalium.

Dieser gefundene Kaliumgehalt entspricht nun einer Verbindung in der auf $C_{10}O_{10}$ nur K_4 enthalten sein können.

Ein Salz, in dem alle Atome H durch K ersetzt wären, ($= C_{1[illegible]}K_{[illegible]}O_{1[illegible]}$), fordert 58,23 K, wogegen die Salze [illegible] und [illegible] 35,90 und 33,41 p.C. Kalium [illegible], also annähernd jene Menge, [illegible] hat. — Wenn [illegible] Genauigkeit [illegible] doch für die [illegible] namentlich im Zusammenhang mit [illegible] Salzes und der Erscheinungen, [illegible] setzung darbieten, nämlich der [illegible] vor und nach der Zersetzung, [illegible] aus denselben, dass von den zehn Atomen [illegible]

carboxylsäure nur vier Atome basischer durch Kalium ersetzbarer H sind.

Eine weitere Begründung für die Richtigkeit dieser Schlüsse giebt uns die Reaction des Schwefelwasserstoffs auf carboxylsaures Kali, eines später anzuführenden Salzes, welches = $C_{10}K_4O_{10}$ zusammengesetzt ist und sich von dem gedachten trihydrocarboxylsauren Kali = $C_{10}H_6K_4O_{10}$ nur durch den Abgang von H_6 unterscheidet.

Wird die gesättigte, dunkelrothgelbe Lösung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so wird die Flüssigkeit nach und nach entfärbt, endlich vollkommen farblos und erscheint von dem abgeschiedenen Schwefel nur milchig getrübt.

Setzt man nun zu der Flüssigkeit Aetheralkohol, so löst sich der Schwefel auf, die Lösung wird vollkommen klar und ungefärbt und in kurzer Zeit fallen aus derselben Krystalle des trihydrocarboxylsauren Kali heraus. So wie die Krystalle oder die ungefärbte Flüssigkeit an die Luft kommen, so werden sie gleich auf folgende Weise verändert: Die Flüssigkeit wird von der Oberfläche aus gefärbt, erlangt zuletzt ihre ursprüngliche dunkelrothgelbe Farbe wieder und die Krystalle werden an der Luft schwarz und endlich roth.

Das trihydrocarboxylsaure Kali entstand bei dieser Reaction ohne Zutreten von Kalium einfach durch Aufnahme von Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel, und seine Zusammensetzung kann daher keine andere sein als: $\left.\begin{matrix}H_3C_{10}O_6\\K_4\end{matrix}\right\}O_4$.

Ueber die anderen Salze der Trihydrocarboxylsäure kann ich nicht viel Bemerkenswerthes mittheilen. Es sind Niederschläge, die sich schnell verändern. Das Silbersalz wird sogleich reducirt. Mit Eisenchlorid entsteht anfangs eine rothbraune Fällung. Diese löst sich wieder und die Flüssigkeit färbt sich dunkelblau. Beim Erwärmen verschwindet die blaue Farbe und die Flüssigkeit bleibt gelblich, beim Stehen wird sie wieder dunkelblau und beim neuen Erwärmen farblos.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

XLIV.
Notizen.

1) Mineralanalysen.

F. Field theilt Analysen einiger Mineralien aus Chile mit (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIV. No. LIV. p.* 153).

Die Kupferschwärze kommt bekanntlich nur selten vor, namentlich im reinen Zustande. Der Verf. hat ein Exemplar eines im Norden Chiles vorkommenden Minerals untersucht, welches aus Kupferoxyd (42,92), kohlensauren Kalk (20,73), Eisenoxyd (7,87), Atakamit (2,89) und 25,23 Unlöslichem bestand.

Ein schwarzes amorphes schwefelsaures Bleioxyd mit 3,16 p.C. Eisenoxyd vermischt findet sich in einer Grube nordw. von Coquimbo. Es bildet grosse dichte Massen, in deren Innern schmale Adern von Bleiglanz sich durchziehen.

Der wirkliche *Fibroferrit* findet sich in traubigen Massen, deren einzelne Knötchen aus blassgoldiggrünen seideglänzenden Fasern bestehen. Er hat die Zusammensetzung $\ddot{\bar{F}}e\dddot{S}_2 + 10\dot{H}$, verliert nach einigen Wochen an der Luft 2 Atome Wasser und bei 100° im Ganzen 7 Atome; die letzten 3 Atome bedürfen einer Temperatur von 230—290° zur Entfernung. Dann hinterbleibt reines wasserfreies $\ddot{\bar{F}}e\dddot{S}_2$. Durch kaltes Wasser wird der Fibroferrit theilweis aufgelöst, durch kochendes zerlegt er sich in neutrales Eisensulfat, freie Schwefelsäure, und ein unlösliches Salz, $\ddot{\bar{F}}e_2\dddot{S}+3\dot{H}$, welches auch oft neben dem Fibroferrit in der Natur vorkommt.

---

2) Oktaëdrischer Granat von der Insel Elba.

F. Pisani (*Compt. rend. t. LV, p.* 216) giebt darüber folgende Angaben:

Der oktaëdrische Granat findet sich auf der Insel Elba im Serpentin, wo er fast immer von Chlorit und gelblichem

Epidot begleitet ist. Die Krystalle haben 2—5 Mm. Durchmesser, sind honiggelb, ritzen Quarz schwach und schmelzen vor dem Löthrohr zu schwarzem Email. Im Spectroskop zeigt sich hauptsächlich Kalk und Spuren von Natron. Salzsäure löst den Granat langsam, den geschmolzenen dagegen schneller.

Zur Analyse wurde das Mineral mit 25 p.C. Kalk aufgeschlossen und gab folgende Zahlen:

		Sauerstoff.		Verhältniss.
Kieselsäure	39,38	21,0		2
Thonerde	16,11	7,5	10,09	1
Eisenoxyd	8,65	2,59		
Kalk	36,04	10,29		1
Magnesia	1,00			
Manganoxyd u. Natron	Spur			
Glühverlust	0,31			
	101,49			

Diess entspricht der Formel: $SiO_3 + (CaO)_3SiO_3$.

Es hat also das Mineral die gewöhnliche Zusammensetzung eines Granats und nähert sich dem Grossular. Das Eisenoxyd ist zum Theil durch Thonerde ersetzt, wie diess in den meisten Granaten dieses Typus beobachtet wird. Es ist daher auch nicht nöthig diesem schönen Mineral einen neuen Namen zu geben, sondern es genügt zu seiner Bezeichnung der Name: oktaëdrischer Granat von der Insel Elba.

3) Gediegenes Zink

fand Phipson (*Compt. rend. t. LV, p.* 218) in einem Basalt von Braunschweig bei Melbourne (Victoria) in Australien. Das Gestein war nebst anderen interessanten Mineralien aus Australien zur Londoner Ausstellung geschickt worden.

4) Leichtflüssiges Metallgemisch.

Wood hat ausser der leichtflüssigen Legirung aus Cadmium (1—2), Wismuth (7—8), Zinn (2) und Blei (4), ein neues bei 82° C. schmelzendes Metallgemisch entdeckt. Dasselbe besteht aus 1 Cadmium, 6 Blei und 7 Wismuth. Es ist in der Farbe dem Platin ähnlich, in dünnen Platten biegsam, etwas schmiedbar und von der Härte des Wismuths. (Sillim. Amer. Journ. XXXIII, 276.)

XLV.
Beiträge zur Geschichte der Phosphorbasen.

Von
A. W. Hofmann.

(Quarterly Journal of the Chemical Society. Vol. XIV, 1. 2.)

(Fortsetzung von Bd. LXXXVII, p. 174—208.)

Die Theorie der zweiatomigen Basen. Diphosphoniumverbindungen.

Bei einem Ueberblicke über die reiche Ernte von Entdeckungen, welche in den letzten Jahren die Forschungen der Chemiker belohnt haben, können wir in Rücksicht auf ihren allgemeinen Einfluss auf den Fortschritt der Wissenschaft nicht umhin, als eine der schätzbarsten unter diesen Erwerbungen die Entdeckung der Theorie der mehratomigen Verbindungen anzuerkennen. Selten hat eine Theorie ein klareres Licht über vorher constatirte Thatsachen verbreitet oder einen fruchtbringenderen und anregenderen Einfluss auf die Arbeiten der Chemiker ausgeübt. Indem dieselbe zuerst bei den klassischen Untersuchungen Graham's und Liebig's über die mehrbasigen Säuren, die später durch die Versuche Gerhardt's und Williamson's ausgedehnt und verallgemeinert wurden, Erwähnung verdient, hat sie in Berthelot's schöner Untersuchung über das Glycerin ein neues Feld der Entdeckung eröffnet, dessen thätige Bebauung schon eine grosse Mannigfaltigkeit von Früchten zur Reife gebracht hat.

Ein wichtiger Schritt zur Entwickelung dieser Ideen ist von H. L. Buff gethan, einmal, indem er zeigte, dass Aethylendibromid in ein correspondirendes Sulphocyanür verwandelt werden kann, und andererseits in Folge der Schlüsse, welche er aus dieser Beobachtung zog, bis in den glänzenden experimentellen Untersuchungun von Würtz die Lehre von den mehratomigen Verbindungen ihren klarsten und abgerundetsten Ausdruck fand.

In Anbetracht der unermüdlichen Thätigkeit, mit der die Chemiker sich dem Studium der mehrbasigen Säuren und innerhalb der letzten Jahre auch der mehratomigen Alkohole widmeten, kann es nur Wunder nehmen, dass bisher so wenig Aufmerksamkeit den mehrsäurigen Basen geschenkt worden ist. Wir sind zwar schon im Besitz vieler schätzbarer Beobachtungen über diese Körper, aber sie stehen vereinzelt da, und die Thatsachen, welche durch dieselben constatirt sind, können kaum anders als zufällige Erwerbungen angesehen werden. Im wissenschaftlichen Sinne als eine besondere Abtheilung betrachtet und in ihren Beziehungen zu anderen Körpergruppen, sind die mehratomigen Basen bisher ohne Untersuchung geblieben.

Ueber die Constitution dieser Verbindungen und die Bedingungen, unter denen sie hervorgebracht werden würden, konnte kein Zweifel herrschen. Denn wie aus einem einzigen Molekül Wasser ein einatomiger Alkohol, eine einbasige Säure oder eine einsäurige Basis hervorgebracht werden kann, entsprechend der Natur des einatomigen Radicals, durch welches der Wasserstoff ersetzt wird, so musste es in analoger Weise möglich sein, durch eine geeignete Wahl mehratomiger Radicale zwei oder mehr Moleküle Wasser so zusammen zu ketten, dass sie ein einziges Molekül einer mehrsäurigen Basis bildeten, gerade so, wie die Einführung anderer mehratomiger Radicale zur Bildung mehratomiger Alkohole oder mehrbasiger Säuren Veranlassung giebt. Es blieb nur übrig, diese Ideen der Probe des Experiments zu unterwerfen.

Material zur Bildung dieser Körpergruppe schien sich untrügerisch in den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aethylen und seiner Homologen darzubieten. Da es mir vor einigen Jahren gelungen war, die correspondirenden Aethylverbindungen durch die Wirkung des Ammoniaks in die einsäurigen Aethylbasen zu verwandeln, war die Erwartung gerechtfertigt, dass durch Behandlung der Aethylenverbindungen mit Ammoniak zweisäurige Basen gebildet werden dürften. Bezüglich einiger der Körper, welche bei diesen Reactionen gebildet werden, waren Untersuchungen darüber schon durch Cloëz und neuerlichst

durch Natanson veröffentlicht worden, deren Resultate auf den ersten Blick nur wenig Ermuthigung zu irgend einem derartigen Versuch zu bieten schienen. Durch eine genaue Prüfung dieser Untersuchungen indessen überzeugte ich mich bald, dass zu der Zeit, wo dieselben unternommen waren, die Kenntniss der Chemie noch nicht weit genug vorgeschritten war, um eine correcte Deutung der erhaltenen Resultate zu gewähren.

Ich habe noch einmal diese Reactionen studirt und habe dadurch experimentelle Bestätigung der Richtigkeit meiner Voraussetzung erhalten. Aber die Wirkung des Ammoniaks auf Chlor-, Brom-, Jod-Aethylen bietet unerwartete Schwierigkeiten, die ganz unabhängig von den durch die Theorie angezeigten sind, und auf die ich zugleich nicht vorbereitet war.

Betrachten wir für einen Augenblick die Art und Weise, in der die Reaction zwischen Ammoniak und einem zweiatomigen Bromid — z. B. Aethylendibromid — stattfinden kann. Ebenso wie Aethylbromid, wenn es wie in der That auf ein einziges Molekül Ammoniak wirkt, Veranlassung wird zur Bildung der vier Bromide:

$$[(C_4H_5)H_3N]Br,$$
$$[(C_4H_5)_2H_2N]Br,$$
$$[(C_4H_5)_3HN]Br,$$
$$[(C_4H_5)_4N]Br,$$

so kann der Erwartung nach in analoger Weise Aethylendibromid, auf zwei Moleküle Ammoniak wirkend, vier zweiatomige Bromide hervorbringen, nämlich:

$$[(C_4H_4)''H_6N_2]''Br_2,$$
$$[(C_4H_4)''_2H_4N_2]''Br_2,$$
$$[(C_4H_4)''_3H_2N_2]''Br_2 \text{ und}$$
$$[(C_4H_4)''_4N_2]''Br_2$$

Dieses sind indessen keineswegs die einzigen Verbindungen, welche gemäss unserer gegenwärtigen Auffassung zweiatomiger Verbindungen bei dieser [illegible] gebildet werden können.

Wir wissen aus den Untersuchungen von Wurtz, [illegible] Aethylendibromid nicht mit einem Sprung in Aethylenalkohol übergeht, sondern dass es da [illegible]

Glied der Reihe giebt, welches noch die Hälfte Brom enthält.

$(C_4H_4)''\begin{cases}Br\\Br\end{cases}$	$(C_4H_4)''\begin{cases}Br\\HO\end{cases}$	$(C_4H_4)''\begin{cases}HO\\HO\end{cases}$
Aethylendibromid.	Intermediäres Bromid.	Aethylenalkohol.

Desshalb konnte es nicht zweifelhaft sein, dass Aethylendibromid unter gewissen Bedingungen in gleicher Weise mit Ammoniak als eine einatomige Verbindung reagiren und zu einer Reihe von anderen Körpern Veranlassung geben würde, in denen der Wasserstoff mehr oder weniger durch das einatomige Radical C_4H_4Br ersetzt würde, nämlich:

$[(C_4H_4Br)H_3N]Br,$
$[(C_4H_4Br)_2H_2N]Br,$
$[(C_4H_4Br)_3HN]Br$ und
$[(C_4H_4Br)_4N]Br.$

Wenn ferner die Reaction in Gegenwart von Wasser statt hat, war zu erwarten, dass das Brom ganz oder theilweise als Bromwasserstoff eliminirt, durch den Molekularrückstand das Wasser ersetzt werden würde; und so konnte, unabhängig von irgend welchen gemischten Verbindungen, enthaltend Brom und Sauerstoff, eine Reihe von Salzen vorausgesehen werden, in denen ein Molekül $C_4H_4HO_2 = C_4H_5O_2$ einatomig eintreten würde, nämlich:

$[(C_4H_5O_2)H_3N]Br,$
$[(C_4H_5O_2)_2H_2N]Br,$
$[(C_4H_5O_2)_3HN]Br$ und
$[(C_4H_5O_2)_4N]Br,$

und so wurde das nicht sehr einladende Problem in Aussicht gestellt, aus einer grossen Masse von Ammoniumbromiden nicht weniger als sechszehn verschiedene Basen zu trennen.

Bei den Experimenten über die Wirkung von Aethylendibromid auf Ammoniak und seine Homologen, welche ich in einem besonderen Aufsatze zu veröffentlichen gedenke, habe ich keineswegs diese sämmtlichen Verbindungen angetroffen; aber an Stelle der fehlenden Glieder der Gruppe erschienen neue Producte, deren Bildung bei dem gegenwärtigen Zustande unseres Wissens kaum hätte vorausgesagt werden können. Ohne mich in Einzelnheiten

über diese Producte einzulassen, will ich nur bemerken, dass ich in Folge der Complicirtheit dieser Reaction veranlasst wurde, Aethylendibromid der Wirkung von Aethylamin, Diäthylamin und endlich Triäthylamin statt Ammoniak zu unterwerfen; denn es war zweifellos, dass mit der fortschreitenden Substitution von Aethyl für den Wasserstoff im Ammoniak der Process vereinfacht werden würde, indem so die Zahl der möglichen Producte der Reaction beträchtlich vermindert würde. Ammoniak in der That ist — abgesehen von secundären Producten — fähig, nicht weniger als sechszehn Verbindungen hervorzubringen, während Aethylamin nicht mehr als zwölf, Diäthylamin nicht mehr als acht liefern kann und bei der Reaction zwischen Triäthylamin und Aethylendibromid ist die Zahl der unter den günstigsten Bedingungen möglichen Verbindungen auf 4 begrenzt. Das Experiment hat diese Veraussetzung zur Wahrheit gemacht; in demselben Verhältniss wie die Substitution in dem der Wirkung unterworfenen Ammoniak steigt, vermindert sich die Zahl der entstehenden Producte; nichtsdestoweniger befriedigte mich das Experiment mit Triäthylamin, von dem ich die klarste und einfachste Lösung meines Problems erwartet hatte, nicht ganz, insofern, als es mir nicht gelang, mehr als drei der Verbindungen von den 4 durch die Theorie angezeigten zu erhalten. Erst als ich das Experiment in der Phosphorreihe wiederholte, indem ich statt Triäthylamin die entsprechende Phosphorbase anwandte, gelang es mir, alle Verbindungen zu erhalten, und die Resultate erschienen als der reine Ausdruck der Theorie, ungetrübt durch zufällige Producte. Bei seiner Reaction auf Aethylendibromid zeigen sich die scharf begrenzten Charaktere des Triäthylphosphins in willkommener Klarheit; und in den Producten, welche aus der Einwirkung resultiren, werden die eigenthümlichen Beziehungen zwischen ein- und zweiatomigen Basen in einem Grade von Klarheit und Allgemeinheit wahrnehmbar, wie ich ihn niemals bei einer ähnlichen Reaction unter den Körpern der Stickstoffreihe gefunden habe. Die Glätte dieser Reactionen macht es wünschenswerth, einen Aufsatz über eine allgemeinere Untersuchung der zweiatomigen Basen mit der Beschreibung

der Körper zu beginnen, die zu der Phosphorreihe gehören.

Aethylen-Gruppe.

Wirkung von Aethylendibromid auf Triäthylphosphin.

Wenn diese beiden Körper in nicht zu grossen Menge zusammengebracht werden, wird die Flüssigkeit trübe, abe es findet keine Erhöhung der Temperatur statt, um da Auftreten chemischer Wirkungen anzuzeigen.

Die Mischung setzt, nachdem man sie sich einig Stunden selbst überlassen hat, weisse Krystalle ab, dere Bildung fortschreitet, bis die ganze Flüssigkeit in ein weisse, salzige Masse verwandelt ist. Wenn die Mischun dagegen langsam erwärmt wird, findet die Krystallisatio augenblicklich statt und eine heftige Reaction tritt auf, di sehr leicht einen Theil des entstehenden Salzes aus de Gefäss zu schleudern vermag. Bei Operationen in grösse rem Maasstabe in mit Luft gefüllten Gefässen ist die durc das Umschütteln verursachte Wärme in Folge der Ox dation der Phosphorbase oft hinreichend, um die Reactio zu verhindern.

Bei der Darstellung beträchtlicher Mengen der weiss Krystalle habe ich es daher für bequem gefunden, de Triäthylphosphin sein zweifaches Volumen Aether hinzu fügen, die ätherische Lösung desselben mit dem Aethyle dibromid in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche mischen und die Mischung in einem Wasserbad zu erw men, während die Flasche mit einem umgekehrten Küh apparat versehen wird, so dass die entweichenden Däm condensirt werden und zurückfliessen müssen. Oder Mischung von Triäthylphosphin, Aethylendibromid u Aether kann in langen vorher ausgezogenen Röhren ein schmolzen und einige Stunden in siedendem Wasser erhi werden. Da der Werth von Aethylendibromid unbed tend ist im Vergleich mit dem des Triäthylphosphin, brauchte ich am Anfange des Studiums dieser Reacti stets die erste Substanz im Ueberschuss. Das Triäth phosphin wird schnell durch das Aethylendibromid geb

en und die Einwirkung kann als beendigt angesehen werden, wenn die Gegenwart der freien Phosphorbase in der Mischung [illegible]

[illegible]

t
e-

an-
eine
das

Bromverbindung zusammen mit der einer ganzen Reihe von ihren Derivaten hat zu der Formel:

$$C_{28}H_{34}P_2Br_2 = 2.C_{12}H_{15}P + C_4H_4Br_2$$

geführt,- welche zeigt, dass der Körper eine Verbindung von 2 Molekülen Triäthylphosphin und einem Molekül Aethylendibromid ist.

Diese Thatsachen sind ausreichend, um die besondere Natur der fraglichen Reaction festzustellen. Es sind dabei offenbar zwei verschiedene Phasen zu unterscheiden, je nachdem das Aethylendibromid ein oder zwei Moleküle Triäthylphosphin bindet. Secundäre Producte können gleichfalls gebildet werden; diese letzteren aber können gegenwärtig ausser Betracht bleiben, da ich auf sie im Laufe des Aufsatzes anzuspielen haben werde. Es verdient jedoch an diesem Platze Erwähnung, dass, wenn das Experiment mit reinen Substanzen und unter den oben erwähnten Bedingungen ausgeführt wird, die beiden beschriebenen Bromide fast die einzigen Producte der Reaction sind.

Diese beiden Körper sind die Ausgangspunkte zweier ausgedehnter Verbindungsgruppen geworden, die jetzt als die *Reihe der einatomigen Verbindungen* und *Reihe der zweiatomigen Verbindungen* unterschieden werden können. Ich gehe nun an die specielle Beschreibung der einzelnen Glieder dieser Reihe.

Reihe der einatomigen Verbindungen. Monophosphoniumverbindungen.

Bromäthyltriäthylphosphoniumsalze.

Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid. — Mit diesem langen Namen bezeichne ich die krystallinische Substanz, welche durch die Vereinigung eines Moleküls Aethylendibromid und eines Moleküls Triäthylphosphin hervorgebracht wird. Die Darstellung dieser Substanz ist bereits im vorigen Paragraph angegeben worden. Sie ist das Hauptproduct der Reaction, wenn Aethylendibromid im Ueberschusse ist.

Die Gleichung $C_4H_4Br_2 + C_{12}H_{15}P = C_{16}H_{19}PBr_2$ erfordert ungefähr 1 Volumen Aethylendibromid auf 1,5 Vol. Triäthylphosphin. Aber selbst wenn eine grössere Quan-

ät des Bromids mit der Phosphobase *erwärmt* wird, ent-
der in Gegenwart oder Abwesenheit von Aether oder
kohol erhalten wir immer eine beträchtliche Menge des
eiten Bromids. Nur wenn man einen gewaltigen Ueber-
uss von Bromäthylen bei gewöhnlicher Temperatur auf
iäthylphosphin wirken lässt, entweder in Gegenwart oder
wesenheit von Aether wird die gleichzeitige Bildung des
eiten Bromids vermieden. Bei diesen Versuchen ... [illegible]

[illegible]

Bromid eines Monophosphoniums, in dem 3 Aeq. Aethylen an die Stelle von 3 Aeq. Wasserstoff getreten sind, während das letzte Aequivalent Wasserstoff durch ein zweites Radical, C_4H_4Br, ersetzt worden ist, welches ich gegenwärtig Monobromäthyl oder Bromäthyl nennen will.

Die Molekularformel: $[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Br$ stellt die Constitution dieses Salzes dar. Ich habe bereits bemerkt, dass dieses Bromid gelegentlich in gut ausgebildeten Krystallen erlangt wird.

Durch Behandlung des Bromids mit Silbersalzen *in der Kälte* wird das äussere Brom des Phosphoniummetalls ersetzt durch das Säureradical des Silbersalzes, während das dem Phosphonium angehörige Brom unberührt bleibt. In dieser Weise erhalten wir die Salze des neuen Metalls welche eine Neigung zeigen, sich in der Form von Doppelverbindungen mit einem Ueberschuss der Silbersalze zu vereinigen.

Das *Chlorid* und *salpetersaure Salz*, dargestellt aus dem Bromid durch die Wirkung des Chlorids oder salpetersauren Salzes des Silbers ist ausnehmend löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt undeutlich.

Das *schwefelsaure Salz* bildet lange, weisse, krystallinische Nadeln, eben so leicht löslich in Wasser und Alkohol; es wird leicht erhalten durch die Wirkung von schwefelwasserstoff auf das Doppelsalz, das durch Behandlung des Bromids mit schwefelsaurem Silberoxyd sich bildet; beim Zusatz von Alkohol und Aether zu der concentrirten Flüssigkeit, welche freie Schwefelsäure enthält, wird es in Krystallen niedergeschlagen. Das Sulfat, mit Baryumjodid behandelt, liefert das *Jodid*, ein Salz, das sich spärlich in Wasser löst und in perlglänzenden Schuppen krystallisirt.

Ich habe diese Salze nicht genauer untersucht, da sie kaum irgend welches theoretische Interesse gewähren, und die Zusammensetzung des Bromids, welches den Ausgangspunkt der Reihe bildet, hinlänglich durch die Analyse des Platin- und Goldsalzes festgestellt ist.

Platinsalz. Das Chlorid, welches man erhält, wenn man das Bromid mit einem Ueberschuss von Chlorsilber digerirt wird mit Platinchlorid gemischt, worauf sich das Platinsal

beim Erkalten in hellorangegelben monoklinischen Prismen oft von einem Zoll Länge absetzt. Dieses Salz ist etwas spärlich in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich und kann ohne Zersetzung krystallisirt werden. Während der Umkrystallisationen wird dieses Salz unter noch nicht klar ergründeten Umständen gelegentlich in Krystallen eines oktaëdrischen Habitus erhalten.

Dieses Platinsalz, obwohl etwas schwer löslich, ist nichtsdestoweniger ganz verschieden von dem Platinsalz des hier später zu beschreibenden Diphosphonium, welches das Bromäthyltriäthylphosphonium begleitet. Das letztere ist fast unlöslich in Wasser und wird aus den verdünntesten Lösungen niedergeschlagen. [illegible] Mittel, die Reinheit des [illegible] Reihenfolge der Krystallisationen [illegible] wegen zu unterwerfen [illegible] wenn die verdünnte Lösung [illegible] silber keinen Niederschlag mehr mit Platinchlorid giebt.

Das Platinsalz enthält

$C_{16}H_{11}Br[illegible] = [illegible]$

Goldsalz. — [illegible] Wasser, umkrystallisirt [illegible]

$C_{16}H_{11}Br[illegible] = [illegible]$

Ich habe [illegible] hörige Hydrat

$C_{16}H_{[illegible]}Br[illegible] = [illegible]$

darzustellen.

Bei der Angabe der Analyse [illegible] bereits erwähnt, dass dieses Salz mit Silber[illegible] seinen ganzen Bromgehalt abgiebt. Wenn [illegible] dem Silbersalz abfiltrirte kaustische [illegible] säure und Platinchlorid vermischt, [illegible] das schwer lösliche in den charakteristischen [illegible] tallisirende Platindoppelsalz, sondern [illegible] nach beträchtlicher Concentration [illegible] entwickelte, röthlichgelbe Oktaëder, die [illegible] angehören. Ein ganz ähnliches [illegible] man versucht, die Base aus dem [illegible]

sondern. Nachdem man das Baryumsulfat abfiltrirt hat, bleibt eine stark alkalische Flüssigkeit zurück, welche ebenso nur das oktaëdrische Platinsalz liefert, während die Anwesenheit von Baryumbromid in der Lösung die Umbildung des ursprünglichen Molekularsystems anzeigt.

Die Elimination des zweiten Aequivalentes Brom durch Silbersalze, welche augenblicklich und vollständig in alkalischen Flüssigkeiten stattfindet, kann gleichfalls bewirkt werden durch forwährendes Siedenlassen in neutralen und sogar sauren Lösungen, obgleich immer langsam und unvollständig. Wenn das Bromid durch einen Ueberschuss von Silbernitrat niedergeschlagen wird, setzt die filtrirte Flüssigkeit, zum Sieden erhitzt und verdunsten gelassen, eine frische Quantität Bromsilber ab, aber in sehr vielen Fällen bleibt selbst nach lange fortgesetztem Sieden eine beträchtliche Menge Brom latent und kann unmittelbar erkannt werden, wenn man die Flüssigkeit wieder filtrirt und schwach mit Ammoniak übersättigt, indem dann das Ganze des zurückgebliebenen Broms als Bromsilber niedergeschlagen wird. Dieses Verhalten liefert in der That ein ckarakteristisches Erkennungsmittel des bromäthylhaltigen Bromids. Bemerkenswerther Weise haben die fixen kaustischen Alkalien nur eine geringe Einwirkung auf das bromäthylhaltige Bromid; die Verbindung wird durch die Alkalien aus ihrer kalten wässrigen Lösung in krystallinischem Zustande und ohne Zersetzung niedergeschlagen, und erst nach einiger Zeit greifen Veränderungen Platz, die wahrscheinlich ihre innerste Constitution betreffen, aber bis jetzt noch nicht erforscht sind. Die Krystalle können eine Zeit lang mit alkoholischer Kalilösung ohne Zersetzung der Siedhitze ausgesetzt werden. Das Bromid erleidet ebenso keine Veränderung durch fortgesetzte Digestion mit Wasser oder Alkohol bei 100°.

Oxäthyltriäthylphosphoniumsalze.

Jodid. Wenn die durch Behandlung des Bromäthyltriäthylphosphoniumbromids mit Silberoxyd erhaltene alkalische Flüssigkeit, mit Jodwosserstoffsäure neutralisirt und die Lösung verdunsten gelassen wird, krystallisirt ein Jodid

in Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Die schönsten Krystalle erhält man, wenn man die alkoholische Lösung mit Aether mischt, bis sie opalisirend wird und sie dann stehen lässt. Wenn zu viel Aether hinzugefügt worden ist, wird das neue Jodid als ein Oel niedergeschlagen, welches nur langsam zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das Salz färbt sich bei 100° und muss daher für die Analyse im Vacuo getrocknet werden. Es enthielt:

$$C_{16}H_{20}O_2PJ = [(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P]J.$$

Die Umbildung des bromäthylirten Phosphoniums findet daher, genau so wie aus Analogien erwartet werden konnte, statt, indem das Brom als Bromsilber eliminirt und sein Platz von dem Molekularrückstand des Wassers angenommen wird:

$$[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Br + 2Ag \cdot H_2 \text{[illegible]}$$
$$= 2AgBr + [(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P] \text{[illegible]}$$

Hydrat. — Die kaustische Lösung des Oxydes zeigt die gewöhnlichen charakteristischen Eigenschaften dieser Klasse von Körpern. [illegible] die Lösung zu einem [illegible] rup, aus welchem [illegible] satz von Kali [illegible] Hitze ist charakteristisch [illegible] tur wird sie in [illegible] gespalten:

[illegible]

Das [illegible] des Platinsalzes [illegible] in das Bromid [illegible] stellt das [illegible] sem [illegible] wandlungen [illegible] schnitte [illegible]

Bromid. — [illegible] zu einer [illegible] krystallinischen [illegible]

Chlorid. — Diese Verbindung ähnelt dem Bromid in jeder Beziehung. Diese beiden Salze bilden leicht Doppelverbindungen mit Brom- und Jodzink. Das Chlorid erfährt unter dem Einfluss von Fünffach-Brom- und Fünffach-Chlorphosphor merkwürdige Umänderungen, auf die ich sogleich zurückkommen werde.

Ueberchlorsaures Salz. — Blättchen, etwas schwer löslich in kaltem Wasser.

Ich habe keins von diesen Salzen analysirt, da die Zusammensetzung dieser Reihe von Verbindungen überdiess hinreichend durch die Analyse des Platin- und Goldsalzes festgestellt ist.

Platinsalz. — Die alkalische Lösung, aus der das Jodid dargestellt wurde, liefert mit Salzsäure gesättigt und mit Platinchlorid vermischt und verdunsten gelassen, das oben erwähnte Platinsalz, enthaltend:

$$C_{16}H_{20}O_2PPtCl_3 = [(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P]Cl, PtCl_2.$$

Diess Salz ist leicht löslich in siedendem Wasser und kann ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Es bildet glänzende reguläre Oktaëder.

Goldsalz. — Goldgelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser; in einer Quantität siedenden Wassers, die nicht hinreicht, um sie aufzulösen, schmelzen sie zu einem durchsichtigen gelben Oel. Sie werden nicht zersetzt durch Umkrystallisation. Niedergeschlagen durch Dreifach-Chlorgold aus einer mässig concentrirten Lösung des Chlorids.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_{16}H_{20}O_2PAuCl_4 = [(C_4H_5O)(C_4H_5)_3P]Cl, AuCl_3.$$

Ich habe bereits angespielt auf die Zersetzung, welche das Chlorid des oxäthylhaltigen Phosphoniums unter dem Einfluss von Fünffach-Bromphosphor erfährt. Die beiden Körper wirken auf einander mit grosser Heftigkeit ein: Phosphoroxybromid und Bromwasserstoffsäure werden entwickelt und der Rückstand enthält das Chlorid des bromäthylhaltigen Phosphoniums, aus dem die oxäthylhaltige Verbindung urspünglich gebildet wurde.

$$[(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P]Cl + PBr_5 = PO_2Br_3 + HBr +$$
$$+ (C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Cl.$$

Nichts ist leichter, als den experimentellen Beweis von dieser Umbildung, welche von grossem theoretischen Interesse ist, zu erlangen. Nachdem das Oxybromid und der Ueberschuss des Pentabromids so vollständig als möglich durch Verdunsten entfernt worden ist, liefert die zurückbleibende Flüssigkeit auf Zusatz von Platinchlorid ein schwer lösliches noch unreines Platinsalz, welches nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt und dadurch gereinigt werden kann. Wenn das so gebildete Chlorid durch einen Unberschuss von salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen wird und das salpetersaure Salz der Base, vom Chlorsilber abfiltrirt, mit Ammoniak vermischt und langsam erwärmt wird, bildet sich sofort ein reichlicher Niederschlag von Bromsilber. Diese Reaction des bromäthylhaltigen Körpers ist charakteristisch. Ueberdiess liefert, wenn das vom Silber befreite Nitrat mit Platinchlorid vermischt und der Platinniederschlag aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird, die Flüssigkeit beim Erkalten die glänzenden Nadeln des Platinsalzes des bromäthylhaltigen Triäthylphosphoniums. Die Analyse dieses Salzes wurde unterlassen, theils weil kein Zweifel bezüglich seiner Natur obwalten konnte, theils weil ich Gelegenheit hatte, durch eine Menge Analysen, die hier später erwähnt werden sollen, die Natur der ganz ähnlichen Reaction zwischen Oxäthyltriäthylphoniumchlorid und Fünffach-Chlorphosphor festzustellen. So erleidet demnach die Molekulargruppe $C_4H_5O_2$, welche, wie wir annehmen, den Wasserstoff im Salze ersetzt, unter dem Einflusse von Fünffach-Bromphosphor Aenderungen, die ganz analog denjenigen sind, die sie unter ähnlichen Umständen als Zusammensetzungsbestandtheil des Alkohols würde erfahren haben. Wenn wir die Leichtigkeit in Betracht ziehen, mit der das bromäthylhaltige Phosphonium in die oxäthylhaltige Verbindung durch Einwirkung des Silberoxyds verwandelt wird, und ebenso die Wiederbildung des zuerst erwähnten Körpers durch Fünffach-Bromphosphor berücksichtigen, so bietet sich eine grosse Mannigfaltigkeit von neuen Experimenten von selbst dar. Wenn man auf die Beziehungen zurückblickt, welche man zwischen dem bromäthylirten und dem oxäthylirten [illegible]

die Analyse bewiesen, dass die oxäthylhaltige Base in die Vinylverbindung verwandelt worden war. In einem dritten Experiment indessen, in dem ich die Temperatur nicht über 150° steigen liess, wurde die oxäthylhaltige Verbindung nicht verändert.

Die Vinylverbindung scheint auch durch die Wirkung der Wärme auf das bromäthylirte Bromid gebildet zu werden.

$$[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Br = [(C_4H_3)(C_4H_5)_3P]Br + HBr.$$

Ströme von Bromwasserstoffsäure werden ausgestossen und der Rückstand liefert nach Behandlung mit Chlorsilber und Zusatz von Zweifach-Chlorplatin ein oktaëdrisches Platinsalz. Die Zersetzung geht indessen nur mit Schwierigkeit vollständig vor sich. Die Entwickelung von Bromwasserstoffsäure dauert Stunden lang, selbst wenn man das Salz bei einer Temperatur zwischen 235 und 250° hält, bei welcher beträchtliche Quantitäten ganz zersetzt werden. Daher bin ich verhindert worden, mir eine hinlängliche Menge des Salzes zu verschaffen, um die Identität desselben mit der Vinylverbindung, welche man durch die Wirkung von essigsaurem Silberoxyd erhält, festzustellen.

Vinyltriäthylphosphoniumsalze werden noch bei einer oder zwei anderen Reactionen gebildet, welche in späteren Paragraphen dieser Abhandlung Erwähnung finden werden.

Reihe der zweiatomigen Verbindungen. Diphosphoniumverbindungen.

Aethylenhexäthyldiphosphoniumsalze.

Das *Dibromid.* Dass wir diesem Salze unter den Producten der Wirkung von Aethylendibromid auf Triäthylphosphin begegnen, ist bereits in der Einleitung zu dem experimentellen Theile des Aufsatzes erwähnt worden. Wenn man die Stoffe in den durch die Gleichung angezeigten Verhältnissen zusammenbringt,

$$C_4H_4Br_2 + 2.C_{12}H_{15}P = C_{28}H_{34}P_2Br_2,$$

das will sagen, ein Volumen Aethylendibromid und 3 Vol. der Phosphorbase, so wird die zweiatomige Verbindung fast in der theoretisch zu erwartenden Quantität gewonnen. Sie

unterscheidet sich von dem einatomigen Product derselben Reaction durch ihre grössere Löslichkeit sogar in absolutem Alkohol, aus welchem sie sich erst nach fast vollständiger Verdunstung in Nadeln abscheidet, die sich an der Luft halten. In Aether ist dieses Salz unlöslich, wie es in der That die meisten Bromide der Phosphorbasen, einatomige wie zweiatomige, sind. Das Dibromid, welches durch die directe Wirkung des Aethylendibromid auf Triäthylphosphin erhalten wird, enthält immer eine geringe Menge des einatomigen Bromids, von der es nur sehr schwierig gereinigt werden kann. Und wenn ferner das Aethylendibromid nicht sorgfältig von anhängender Bromwasserstoffsäure gereinigt worden ist, ist das resultirende Salz gleichfalls verunreinigt durch Spuren des äusserst löslichen Hydrobromats der Phosphorbase, von dem das Product gleichfalls nur schwierig gereinigt werden kann. Endlich kann die Bildung von Triäthylphosphinoxyd niemals ganz vermieden werden, selbst wenn die Operation in einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgeführt wird. Um diese Unbequemlichkeiten zu umgehen, wurde die der Analyse unterworfene Verbindung durch Sättigen des sogleich zu beschreibenden Hydrats mit Bromwasserstoff dargestellt. Der einfachste Ausdruck, der in der Analyse dieser Verbindung erlangten Resultate ist die Formel $C_{14}H_{17}PBr$; ihre Bildung indessen und ihr Verhalten, das in den folgenden Paragraphen genau besprochen werden soll, beweisen untrügerisch, dass dieser Ausdruck verdoppelt werden muss, und dass das Gewicht und die Zusammensetzung des Moleküls dieses Körpers durch die Formel $C_{28}H_{34}P_2Br_2$ dargestellt wird.

Wenn man die Zusammensetzung der zwei Bromide, welche aus Aethylendibromid durch Bindung eines oder zweier Moleküle Triäthylphosphin gebildet werden, mit einander verglich, konnte man kaum zweifelhaft sein, dass die einatomige Verbindung, selbst wenn sie schon fertig ist, sich noch in einem Zustande befinden müsse, das zweite Molekül Triäthylphosphin aufnehmen und so in das zweiatomige Bromid übergehen zu können. Die Richtigkeit dieser Vermuthung wird leicht durch das Experiment [illegible]stätigt. Das einatomige Bromid nämlich wirkt [illegible]

bei gewöhnlicher Temperatur, auf eine frische Quantität der Phosphorbase ein, indem es unter Entwickelung von Wärme in die zweiatomige Verbindung verwandelt wird:

$$C_{16}H_{19}PBr_2 + C_{12}H_{15}P = C_{28}H_{34}P_2Br_2.$$

Bei Gegenwart von Alkohol und bei 100°, ist die Reaction in wenigen Secunden vollendet. Mit lebhaftem Interesse bin ich dem Resultate dieses einfachen Experimentes gefolgt: denn das glückliche Gelingen desselben weist deutlich auf eine Quelle hin, aus der eine fast unberechenbare Zahl zweiatomiger Verbindungen der verschiedensten Zusammensetzung erlangt werden kann.

Aus diesem Grunde habe ich es nicht unterlassen, durch Zahlen die Umwandlung des einatomigen in das zweiatomige Bromid festzustellen und in den folgenden Abtheilungen werde ich häufige Gelegenheit haben, Resultate anzuführen, welche über die Leichtigkeit dieser Umwandlung keinen Zweifel lassen.

Die Molekularconstitution des neuen Bromid wird genügend durch die Formel dargestellt:

$$C_{28}H_{34}P_2Br_2 = \left[(C_4H_4)'' \begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]'' Br_2.$$

Das Salz ist das Derivat eines zweiatomigen Metalles, eines Diphosphoniums, in dem 6 Aeq. Wasserstoff durch 6 Aeq. Aethyl ersetzt sind und die übrigbleibenden 2 Aeq. Wasserstoff durch das unter den gegebenen Bedingungen untheilbare Radical Aethylen. Es liegt in dem zweiatomi-Character des Aethylens, dass es die beiden Moleküle Triäthylphosphin zusammenkettet, und dem neuen Molekularsystem die nothwendige Stabilität giebt. Das Dibromid wird sehr leicht von Silbersalzen angegriffen, und es kann auf diese Weise eine ausgedehnte Reihe sehr gut charakterisirter Diphosphoniumsalze dargestellt werden, von denen viele merkwürdig schön krystallisiren. Bei diesen Reactionen indessen bemerkt man eine Neigung zur Bildung von Doppelsalzen sehr häufig, und daher ist es meistentheils besser, die Salze durch Behandlung der freien Base mit den entsprechenden Säuren darzustellen.

Bei der Untersuchung des Dibromids habe ich einige Beobachtungen gemacht, die ich hier und da zur gelegenen

Zeit anführen werde. Wenn die wässrige Lösung dieses Salzes mit Bromwasser gemischt wird, scheiden sich unmittelbar schöne, gelbe Nadeln ab, die aus einem Polybromid bestehen. Diese Nadeln können aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, aber augenscheinlich nicht ohne Zersetzung. Sie haben nur eine ephemere Beständigkeit Beim Kochen der Verbindung wird fortwährend Brom entwickelt und schliesslich bleibt das ursprüngliche Bromid zurück. Polybromide von ganz ähnlichem Charakter werden gebildet durch die Wirkung von Brom auf die Bromide aller Ammonium- und Phosphoniumbasen, die ich untersucht habe.

Ich habe bereits gezeigt, dass bei der Fixirung eines Moleküls Triäthylphosphin, um die Verbindung:

$$[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3P]Br$$

zu bilden, Aethylendibromid ein Verhalten zeigt, welches man vom Bromäthylbromid hätte erwarten können, mit dem es isomer ist. Es war von einigem Interesse, experimentell zu untersuchen, wie sich Triäthylphosphin zu Bromäthylbromid verhält. Diese letztere Substanz war niemals dargestellt worden. Ich habe sie erhalten zusammen mit dem zweifach gebromten Aethylbromid, indem ich Aethylbromid der Wirkung von trocknem Brom unter höherem Druck bei einer Temperatur von 180° C. aussetzte. Gebromtes Aethylbromid ist ein schweres aromatisches Oel, bei 110° C. siedend und sich folglich sogleich von Aethylendibromid unterscheidend, welches bei 130° C. siedet und mit ihm isomer ist.

Das gebromte Bromid greift die Phosphorbase weit langsamer als das Dibromid an, das Endresultat indessen ist genau das nämliche, indem das Bromid des bromäthylirten Monophosphoniums und das Dibromid des Aethylendiphosphoniums gebildet werden. Das erstere dieser Salze gewinnt man in verhältnissmässig geringer Menge, und ich war daher ausser Stande, die fragliche Verbindung mit dem bromäthylirten Bromid, das man durch die Aethylenverbindung erlangt, anders als durch die charakteristische Reaction zu vergleichen. welche, wie in einem früheren Paragraph dieses Aufsatzes erwähnt ist, die Silbersalze mit ihr geben.

Die Diphosphoniumverbindung dagegen wird leicht in hinlänglicher Menge durch gebromtes Aethylbromid erzeugt. Es machte mir keine Schwierigkeit, die absolute Identität dieser Verbindung mit dem aus Aethylendibromid erhaltenen Product nachzuweisen, einmal durch eine sorgfältige Vergleichung der chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Substanzen und ausserdem durch die Analyse eines Dijodids und eines Platinsalzes, abgeleitet von dem Bromid des Aethylderivats.

Dihydrat. — Die freie Base wird leicht durch die Einwirkung von Silberoxyd auf das Dibromid erhalten oder besser auf das Dijodid, welches letztere von allen Diphosphoniumverbindungen dieser Classe am leichtesten in reinem Zustande zu erlangen ist. Wenn die alkoholische Lösung des rohen Dibromids bei diesem Experiment dient, so werden die ersten Antheile des zugefügten Silberoxyds vollständig aufgelöst und die bereits alkalisch gewordene Flüssigkeit setzt eine weisse krystallisirte Doppelverbindung des Dibromids mit Bromsilber ab, welche indessen bei weiterem Zusatz von Silberoxyd und Verdünnung mit Wasser vollständig zersetzt wird. Auf diese Weise wird eine äusserst kaustische, fast geruchlose Flüssigkeit erzeugt, die einen stark alkalischen Geschmack besitzt und die Bitterkeit zeigt, welche so oft bei den analogen Körpern der Stickstoffreihe beobachtet wird. In anderen Beziehungen zeigt die Base die Eigenschaften, welche die Hydrate von Teträthylphosphonium und Teträthylammonium kennzeichnen. Die Lösung, in einem offenen Gefäss eingedampft absorbirt schnell Kohlensäure und liefert schliesslich eine halbkrystallinische Mischung von Dihydrat und Carbonat. Im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, trocknet die kaustische Lösung allmählich zu einem Syrup einer ausserordentlich deliquescirenden Masse ein, welche keine Spuren von Krystallisation zeigt. Wenn man die stark concentrirte Lösung des Dihydrates mit Kalilösung mischt, sondert sich die Base aus der Flüssigkeit in ölartigen Tropfen ab, welche indessen auf Zusatz von Wasser leicht aufgelöst werden. Die freie Basis kann daher wie die entsprechenden Monophosphonium- und sogar Monammoniumver-

bindungen nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erlangt werden; ihre Bildung indessen wie ihre Verwandlung in eine Reihe wohlcharakterisirter Salze, die dem Dibromid entsprechen, charakterisirt es als ein Oxyd von dem Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ als das Dioxydhydrat des Aethylenhexäthyldiphosphonium:

$$C_{28}H_{36}P_2O_4 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_4)''(C_4H_5)_6P_2]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

So complicirt die Zusammensetzung dieser Verbindung auch erscheinen muss, so ist sie doch merkwürdig wegen ihrer Beständigkeit. Die Lösung kann gekocht und beträchtlich im Wasserbade concentrirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, und bleibt sogar ungeändert, wenn sie eine Zeit lang unter höherem Druck einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt wird. In der That beginnt die Zersetzung des Hydrats nicht früher, als die Flüssigkeit zur Trockne verdampft ist.

Die Umwandlungen, welche diese Verbindung unter dem Einfluss höherer Temperaturen erleidet, sind nicht ohne Interesse. Sie sind etwas verwickelt, und ich will ihrem Studium einen besonderen Paragraphen widmen. In seinem Verhalten zu metallischen Salzen ähnelt das Diphosphoniumhydrat sehr den fixen Alkalien, wie aus folgender Tabelle ersehen werden kann.

Verhalten von Diphosphoniumhydrat zu Reagentien.

Baryumsalze. Strontiumsalze. Magnesiumsalze. Calciumsalze.	Weisse Niederschläge der Hydrate.

Aluminiumsalze. Weisser Niederschlag von Thonerdehydrat, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Chromoxydsalze. Grüner Niederschlag von Chromoxydhydrat, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels und beim Kochen wieder niedergeschlagen.

Nickelsalze. Apfelgrüner Niederschlag.

Kobaltsalze. Blauer Niederschlag.

Eisensalze: a) Oxydul. Grüner Niederschlag.
b) Oxyd. Rothbrauner Niederschlag.

Zinksalze. Weisser, gelatinöser Niederschlag des Hydrat unlöslich im Ueberschuss.

Bleisalze. Weisser, amorpher Niederschlag, löslich im Uebe schuss.

Silbersalze. Schwarzbrauner Niederschlag von Silberoxy

Quecksilbersalze: a) Oxydul. Schwarzer Niederschlag vo Quecksilberoxydul.
b) Oxyd. Gelber Niederschlag von Oxyd

Kupfersalze. Lichtblauer Niederschlag des Hydrates, un löslich im Ueberschuss, bei Gegenwart von Zucker lös sich der Niederschlag reichlich zu einer dunkelblaue Flüssigkeit, aus der, wenn man Glykose angewand hatte, ein rother Niederschlag von Kupferoxydul beim Kochen sich abscheidet.

Cadmiumsalze, Wismuthsalze. } Weisse Niederschläge der Hydrate.

Zinnsalze.

Oxydulsalze.

Zinnchlorür, freie Salzsäure enthaltend. Weisser nadelför miger Niederschlag einer Doppelverbindung.

Oxydsalze.

Zinn-Chlorid. Weisser gelatinöser Niederschlag, ausse ordentlich leicht löslich im Ueberschuss.

Antimonsalze.

Trichlorid. Weisser nadelförmiger Niederschlag einer Doppelverbindung.

Goldsalze.

Trichlorid. Goldgelber krystallinischer Niederschlag eine Doppelverbindung.

Platinsalze.

Dichlorid. Blassgelber, schwach krystallinischer Niederschlag einer Doppelverbindung.

Das sind mit wenigen Ausnahmen die Reactionen eine Kalilösung. Es ist kaum nöthig hinzuzufügen, dass da Hydrat des Diphosphoniums selbst bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak, Phenylamin, Triäthylphosphin und ein ziemliche Menge anderer Amine und Phosphine aus ihre Salzen austreibt.

Die freie Base zeigt das Verhalten kaustischen Kalis
gen *Jod* und *Schwefel*. Sie löst Jodkrystalle mit Leichtig-
it auf. Die farblose Lösung ist neutral und liefert beim
indampfen eine syrupähnliche, halbkrystallinische Masse,
e man leicht als ein Gemenge des Dijodids mit dem [illegible]
lat erkennt. Behandlung mit Alkohol trennt die Krystalle
s schwer löslicheren Jodids von dem gummiartigen Jodat
[illegible] man concentrirte Salzsäure [illegible]

[illegible]

Palladiumchlorürdoppelsalz. — Eine verdünnte Lösung des Dichlorid wird durch Palladiumchlorid nicht niedergeschlagen. Wenn man die Mischung concentrirt und sie langsam erkalten lässt, so zeigen sich röthlichgelbe Prismen; bei *raschem* Verdampfen erhält man ein ziegelrothes krystallinisches Pulver. Alkohol, zu der wässrigen Lösung der beiden Salze gefügt, schlägt das Doppelsalz als ein chocoladefarbenes, krystallinisches Magma nieder, das aus kleinen verfilzten Nadeln besteht. Ich habe diese Verbindung nicht analysirt.

Goldchloriddoppelsalz. — Schöne, goldgelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, sie enthalten;

$$C_{28}H_{34}P_2Au_2Cl_8 = \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2, 2.AuCl_3.$$

Quecksilberchloriddoppelsalz. — Schöne, krystallinische Nadeln oder Tafeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol, die man erlangt, wenn man das Diphosphoniumchlorid mit Quecksilberchlorid mischt. Die Analyse führte zur Formel:

$$C_{28}H_{34}P_2Hg_3Cl_5 = \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2, 3.HgCl.$$

Zinnchlorürdoppelsalz. — Dieses Salz, das man ebenso wie die Quecksilberverbindung darstellt, krystallisirt aus Wasser in grossen, wohlgeformten, prismatischen Krystallen. Nach einigen Bestimmungen, welche indessen nur annähernd genaue Resultate geben, scheint das Zinnsalz die Zusammensetzung zu haben:

$$\left[C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''Cl_2, 4.SnCl.$$

Zinkjodiddoppelsalz. — Wenn man die Lösungen der beiden Jodide vermischt, erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in langen Nadeln abscheidet. Das Salz, welches geneigt ist, eine gelbliche Färbung anzunehmen, enthält:

$$C_{28}H_{34}P_2Zn_2J_4 = \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]''J_2, 2.ZnJ.$$

Bromsilberdoppelsalz. — Ich habe diess Salz bereits erwähnt, als ich die Darstellung des Hydrates aus dem Dibromid beschrieb. Wenn Silberoxyd, nicht mit zu viel

Wasser vermischt, in kleinen Quantitäten zu einer siedenden concentrirten Lösung des Dibromids in Alkohol so lange hinzugefügt wird, als es sich auflöst, so setzt die filtrirte Lösung beim Erkalten weisse Krystalle ab, welche enthalten:

$$C_{28}H_{34}P_2AgBr_3 = \left[(C_4H_4)''\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\(C_4H_5)_3P\end{matrix}\right]'' Br_2, AgBr.$$

Das Salz krystallisirt, jedoch nicht leicht, aus siedendem Alkohol. Es wird durch Wasser augenblicklich zersetzt, indem sich Bromsilber abscheidet und das Diphosphoniumbromid in Lösung geht.

Bei der Beschreibung des allgemeinen Charakters der Wirkung von Aethylendibromid auf Triäthylphosphin habe ich erwähnt, dass ausser den ein- und zweiatomigen Bromiden, welche die Hauptproducte der Reaction sind, secundäre Verbindungen gebildet werden können, aber immer in vergleichsweise kleinen Quantitäten. Die Mutterlaugen enthalten gewöhnlich Triäthylphosphinoxyd, durch die Wirkung der Atmosphäre gebildet; sie enthalten ausserdem Triäthylphosphoniumbromid, wenn das Dibromid nicht sorgfältig von Bromwasserstoffsäure befreit worden war.

Das Triäthylphosphoniumbromid rührt indessen unter gewissen Bedingungen von der Zersetzung des Aethylendibromid in Bromwasserstoff und Vinylbromid her, welches letztere in diesem Falle das Vinyltriäthylphosphoniumbromid hervorbringt. Ich hatte Gelegenheit, diese Thatsache experimentell zu constatiren, als ich eine ziemlich grosse Menge des Diphosphoniumdibromid darstellte. Indem die Phosphorbase bei dieser Operation im Ueberschuss angewendet wurde, war nicht eine Spur des bromäthylirten Monophosphoniums gebildet worden; seine Abwesenheit wurde sorgfältig durch ein besonderes Experiment bewiesen. Die Bromide wurden in Chloride verwandelt und die letzteren durch Platinchlorid niedergeschlagen. Von dem [illegible] reichlichen Niederschlage des Diphosphonium[illegible] [illegible] Mutterlauge wurde beträchtlich eingedampft; [illegible]

und mit Platinchlorid niedergeschlagen. Ein dunkelgelbbraunes amorphes Präcipitat, unlöslich in kaltem Wasser, fiel aus; die Mutterlauge lieferte beim Verdunsten eine Menge tief orangerother Oktaëder, welche in die correspondirende Jodverbindung übertragen wurden. Das so erhaltene Salz erwies sich untrügerisch als ein Gemenge zweier Verbindungen von verschiedener Löslichkeit. Das weniger lösliche wurde in verschiedenen Krystallen erhalten, welche alle Kennzeichen von Teträthylphosphoniumjodid zeigten. Die Bildung einer Teträthylphosphoniumverbindung bei dieser Reaction wurde durch die Analyse des Jodids, des Platin- und Goldsalzes festgestellt.

Das Resultat der Analyse wurde durch die krystallographische Prüfung der fraglichen Salze bestätigt.

Weit weniger entscheidend ist der experimentelle Beweis, den ich zur Unterstützung der Ansicht aufbringen konnte, dass das Teträthylphosphoniumhydrat, welches durch die Wirkung von Wärme auf das Diphosphoniumhydrat gebildet wird, von der oxäthylhaltigen Triäthylphosphoniumverbindung begleitet ist. Der Hauptgrund für diese Ansicht ist die reichliche Entwickelung von Triäthylphosphin, welche nicht erklärt werden kann, wenn wir nicht die gleichzeitige Bildung der Oxäthyl- oder Vinylverbindung annehmen. Es ist mir bei meinen Versuchen nicht geglückt, das löslichere Jodid, welches die Teträthylphosphoniumverbindung begleitet, im Zustande der Reinheit darzustellen. Auch wurde der Versuch, die beiden Verbindungen in der Form von Platinsalzen zu scheiden, nicht durch besseren Erfolg belohnt. Beide Platinsalze krystallisiren in Oktaëdern, welche sich nur wenig in Betreff ihrer Löslichkeit von einander unterscheiden.

Die experimentell bei der Analyse dieser Oktaëder erlangten Zahlen kennzeichnen ein mechanisches Gemenge beider Platinsalze.

Die Wirkung der Wärme auf das Diphosphoniumhydrat bewirkt noch eine andere Umwandlung, auf die ich bereits angespielt habe, als ich des dunkelgelbbraunen unlöslichen Niederschlages Erwähnung that, welcher gebildet wird auf Zusatz von Platinchlorid zu dem mit Salzsäure

neutralisirten Product der Wirkung von Wärme auf das Hydrat.

Der folgende Paragraph enthält die fragmentarischen Aufschlüsse, die ich beim Studium dieser Umwandlungen gewonnen habe.

Paradiphosphoniumverbindungen.

Die basische Verbindung, welche das oft erwähnte amorphe gelbe Platinsalz liefert, ist ein vorübergehendes Product der Wirkung der Wärme auf das Diphosphoniumhydrat. Wenn während der Destillation der alkalische Rückstand in der Retorte von Zeit zu Zeit mit Platinchlorid geprüft wird, so trifft man bald einen Punkt, wo anstatt des schwach gelben, in verdünnter Salzsäure vollkommen unlöslichen Niederschlages, welcher am Anfange der Operation erscheint, ein amorpher, gewöhnlich gelbbrauner Niederschlag entsteht, der sich auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salzsäure augenblicklich auflöst. Wenn die Destillation nun unterbrochen, der Rückstand mit Salzsäure neutralisirt und mit einigen Tropfen Platinchlorid vermischt wird, so schlägt sich ein farbloses Präcipitat nieder, dessen Filtrat auf weiteren Zusatz von Platinlösung das amorphe Salz von einer lichtgelben Farbe und in reinem Zustande liefert. Dieses Salz zeigt keine Spur von krystallinischer Structur, selbst unter dem kräftigsten Mikroskop geprüft. Im vollkommen trocknen Zustande, ist es merkwürdig elektrisch und fliegt in allen Richtungen umher, wenn man es zerreibt.

Dieselbe Substanz erlangt man, wenn das Oxäthyltriäthylphosphoniumhydrat der Wirkung der Wärme unterworfen wird. Wenn man den Process zu geeigneter Zeit unterbricht und zu dem neutralisirten Rückstand Platinchlorid fügt, so werden Erscheinungen beobachtet, die mit den eben erwähnten identisch sind.

Die Verbindung, welche den amorphen gelben Niederschlag hervorbringt, wurde zuletzt unter folgenden Umständen erhalten.

Während ich mit dem Studium der Vinylverbindungen beschäftigt war, deren Prüfung in einem der vorigen Para-

graphen dieses Aufsatzes beschrieben ist, ergab sich der Gedanke von selbst, dass Vinyltriäthylphosphoniumbromid auch durch die Wirkung von Vinylbromid (C_4H_3Br) auf Triäthylphosphin gebildet werden könnte:

$$C_4H_3Br + (C_4H_5)_3P = [(C_4H_3)(C_4H_5)_3P]Br.$$

Bei der Ausführung dieses Experiments hatte ich Gelegenheit, die Trägheit der Wirkung dieses Bromids, das so oft bei den Experimenten in der Ammoniumreihe erwähnt ist, zu beobachten. Wenn gasförmiges Vinylbromid durch Triäthylphosphin geleitet wird, so wird keine Spur desselben durch die Phosphorbase gebunden. Triäthylphosphin kann in einer Atmosphäre der Bromverbindung destillirt werden, ohne eine Aenderung zu erleiden. Vinylbromid, welches von jeder Spur adhärirenden Aethylendibromids durch wiederholte Destillation bei niedriger Temperatur und darauf folgende Waschung mit lauwarmem Wasser befreit worden war, wurde daher mit Triäthylphosphin in einer starken Glasröhre eingeschlossen. Keine Veränderung war nach 2 tägiger Digestion bei 100° wahrnehmbar, und erst am 3. Tage begann eine dünne Schicht einer zähen Masse sich am Boden der Röhre abzuscheiden. Die Digestion wurde darauf bei höherer Temperatur fortgesetzt; und nachdem die Mischung weitere 3 Tage einer Temperatur von 160—180° ausgesetzt worden war, war ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit in eine feste Masse verwandelt, während eine klare Flüssigkeit auf der Oberfläche schwamm. Beim Oeffnen der Röhre, die zugleich gut abgekühlt wurde, brauste die Flüssigkeit stark auf und es entwich ein Gas, welches mit einer grünsaumigen Flamme brannte und — auf alle Fälle wenigstens theilweise — aus dem Dampf unveränderten Vinylbromids zu bestehen schien. Bei nachfolgenden Wiederholungen des Experimentes passirte es häufig, dass die Röhren durch die plötzliche Expansion der comprimirten Gase zerschmettert wurden: wahrscheinlich werden permanente Gase bei dieser Reaction gebildet. Die von dem festen Körper decantirte Flüssigkeit erwies sich als eine Mischung unzersetzten Vinylbromids mit freier Phosphorbase; die feste Masse ergab sich als bestehend aus mehreren Körpern. Bei der Auflösung der-

selben in Wasser schied sich eine etwas geringe Quantität eines schwer löslichen schön krystallinischen perlglänzenden Salzes ab, dessen Zusammensetzung gegenwärtig noch nicht bestimmt ist. Durch Behandlung der filtrirten Lösung mit Silberoxyd wurde eine stark alkalische Flüssigkeit erzeugt, welche mit Salzsäure neutralisirt und mit Platinchlorid niedergeschlagen, ohne weiteres das amorphe gelbe, in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Platinsalz gab.

Bei der Analyse lieferte diess Salz Resultate, welche die Platinverbindung des Aethylenhexäthyldiphosphoniums charakterisiren.

Nichtsdestoweniger sind die beiden Substanzen nicht identisch. Ausser der Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften und im Verhalten zu verdünnter Salzsäure zeigen die beiden Salze andere wohlbestimmte Unterscheidungsmerkmale. Das krystallinische Salz ist vollkommen unlöslich in Wasser, selbst siedendem. Das amorphe Salz löst sich leicht auf und wird beim Erkalten in demselben amorphen Zustande wieder niedergeschlagen. Indem ich diese eigenthümliche Molekularverschiedenheit als *Paradiphosphonium*verbindung bezeichne, wünsche ich nur, sie von dem Salze des gewöhnlichen Diphosphoniums zu unterscheiden, ohne in Bezug auf die Natur der Verschiedenheit irgend eine Meinung abzugeben. Die Existenz der Diphosphoniumverbindungen im krystallinischen und amorphen Zustande erinnert uns an das Verhalten einiger natürlicher organischer Basen unter dem Einfluss der Wärme. Es ist bekannt, dass mehrere dieser Substanzen, welche wegen der Kraft ihrer Krystallisation merkwürdig sind, vollkommen amorph werden, wenn man sie eine Zeit lang über ihrem Schmelzpunkte erhitzt. Wie erwartet werden durfte, werden die Paradiphosphoniumverbindungen langsam und allmählich in die gewöhnlichen Diphosphoniumsalze verwandelt*).

*) In mehreren Experimenten gab die Reaction zwischen Vinylbromid und Triäthylphosphin zu der Bildung eines Gemenges der krystallinischen und amorphen Diphosphoniumverbindungen Veranlassung.

oder schwefelsäurehaltigem Weingeist bekommt man bei Luftzutritt eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus der beim Abdampfen schwarze Krystalle der Bihydrocarboxylsäure herausfallen.

Diese Darstellung der Säure scheint einfach zu sein; sie ist jedoch mit einigen Schwierigkeiten, namentlich aber Unbequemlichkeiten wegen des anwesenden Steinöls und Kaliums verbunden und ausserdem hat man sich wegen möglicher Detonationen, welche namentlich bei dieser Manipulation auftreten können, vor Beschädigung zu schützen.

Da aber diese Säure eigentlich das Material zur Darstellung der übrigen Verbindungen abgiebt, ihre Erzeugung somit eine Arbeit ist, von deren Gelingen die Ausbeute an Rohmaterial abhängt, so machte ich bezüglich ihrer Gewinnung mehrere Versuche, welche ich hier etwas ausführlicher besprechen will.

Die erste Aufgabe ist, die Masse von dem beigemengten metallischen Kalium und Steinöl zu trennen. Diess gelang am einfachsten auf folgende Weise: Die schwarze Masse wurde in ein hohes Cylinderglas gebracht und noch mit so viel Steinöl übergossen, dass sich eine etwa zwei Finger hohe Oelschicht über derselben befand. Nun wurde nach und nach die concentrirte Säure in kleinen Antheilen zugesetzt, bis die Gasentwickelung aufhörte, alles Kalium gebunden war und die Flüssigkeit eben begann, eine saure Reaction anzunehmen. Die Oelschicht schützt vor dem Luftzutritt, und aus diesem Grunde kann eine Entzündung des Kaliums und Gases nicht stattfinden, ausser wenn ein Kaliumkügelchen bis auf die Oberfläche des Steinöls geschleudert wird; man verhindert das Brennen durch Bedeckung mit einer Porcellanschale. Ist die Operation beendet, so erstarrt der Inhalt zu einem Krystallbrei. Die Oelschicht wird abgenommen, die Salzmasse mit starkem Weingeist gewaschen und dann mit salzsäurehaltigem Weingeist ausgekocht. — Statt der Säuren kann man auch concentrirte Aetzkalilauge anwenden.

Als Resultat der einen oder anderen Darstellungsmethode erhält man endlich eine kirschrothe Lösung, aus der beim Verdunsten des Alkohols schwarze Krystalle der

Bihydrocarboxylsäure herausfallen. Diese werden zuerst mit schwachem Weingeist, dann mit Wasser gewaschen, bis sich das letztere roth zu färben beginnt. Die abgegossene Mutterlauge ist gewöhnlich nicht mehr roth, sondern mehr oder weniger braun gefärbt. Durch weiteres Abdampfen lassen sich nur noch unbedeutende Mengen schwarzer Krystalle daraus gewinnen. Sie enthält eine braune nicht krystallisirbare Substanz in Lösung, und unter Umständen auch noch andere Säuren, bei der Behandlung mit Kalilauge überdiess nicht unbedeutende Mengen von Rhodizonsäure, wesshalb die Behandlung der Substanz mit Säuren vorzuziehen ist.

Die erhaltenen Krystalle sind noch kein reines Product, ihnen hängt die vorbemerkte braune Substanz an. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist können sie gereinigt werden. Dieses Umkrystallisiren der Säure behufs ihrer Reindarstellung habe ich jedoch nur anfangs befolgt und mich später einer Methode bedient, wobei die Säure immer absolut rein erhalten wird, und welche auf der Oxydation der Trihydrocarboxylsäure beruht.

Zu diesem Behufe wird die unreine Bihydrocarboxylsäure in Weingeist gelöst, und die Lösung, wie vorn bei der Bihydrocarboxylsäure näher angegegeben, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden am Filtrum gesammelt, mit Weingeist abgewaschen, gleich am Filtrum mit heissem Wasser übergossen und das Filtrat zur Krystallisation hingestellt oder bei gelinder Wärme abgedampft. — Die ungefärbte wässrige Lösung nimmt an der Luft eine röthliche Farbe an und in kurzer Zeit krystallisiren schwarze Nadeln heraus. Mit Wasser abgewaschen und in einem ammoniakfreien Raum getrocknet, stellen sie chemisch reine Bihydrocarboxylsäure dar.

Die Säure bildet rein schwarze, metallisch [illegible] hemiorthotype Krystalle, welche eine grosse Neigung zur Zwillingsbildung haben. Es sind entweder lange [illegible] welche häufig büschelförmig zusammenhängen [illegible] vier- auch sechsseitige Prismen. Mitunter [illegible] mehrere Linien grosse Individuen, welche [illegible] Auge bestimmt werden können. Zwischen [illegible]

ein dunkelgraues Pulver, nicht unähnlich fein gepulverter Eisenfeile. Unter dem Mikroskop betrachtet sind die dünneren Krystalle vollkommen durchsichtig, holzgelb bis bräunlich gefärbt und in gewissen Richtungen violett und pistaziengrün durchscheinend. — Im Aether ist die Säure schwer löslich; im Alkohol und Weingeist, namentlich im heissen, löst sie sich leicht auf. Die Lösungen sind roth und besitzen im gesättigten Zustande eine dunkel päonienrothe Farbe. Verdünnte Lösungen zeigen schwachen Dichroismus, indem sie bei durchfallendem Lichte roth, beim reflectirten schwach violett bis blau erscheinen. Nach dem Verdunsten des Alkohols krystallisirt die Säure wieder unverändert heraus. In Wasser ist sie ebenfalls löslich, doch etwas schwieriger als in Alkohol. Die gesättigte Lösung hat eine dunkelkirschrothe Farbe. Bei längerem Stehen an der Luft wird sie nach und nach entfärbt, beim Abdampfen bleibt die Lösung auch nicht unverändert, sondern wird allmählich braun und die Löslichkeit der Säure sowohl im Wasser als Alkohol beträchtlich gesteigert. Beim mehrmaligen Auflösen und Abdampfen scheiden sich erst dann Krystalle ab, wenn die Flüssigkeit dick geworden ist. Endlich trocknet sie zu einer chocoladebraunen, sehr hygroskopischen Masse ein, welche bei 100° C. Wasser verliert und blauschwarz wird. Diese Veränderung, welche die Säure in wässriger Lösung erfährt, konnte ich wegen Mangel an Material nicht näher studiren; ich glaube jedoch, dass sie hierbei unter Aufnahme von Wasser und gleichzeitiger Oxydation in Rhodizonsäure übergeht. — Die Lösungen der Säure reagiren sauer; der Geschmack ist schwach zusammenziehend sauer. Der Speichel wird rothgelb und die Haut braun, wie durch Jod gefärbt.

Die Säure ist luftbeständig und verändert sich im trocknen Zustande, geschützt vor Ammoniakeinwirkung, selbst nach Jahren nicht. Ebensowenig verändert sie sich durch Trocknen bei 100° C. Auf Platinblech erhitzt, verliert sie den Metallglanz und ihre Farbe, wird mattgrau mit einem Stich ins Gelbe, beginnt zu erweichen und verbrennt ohne Rückstand. Im Röhrchen erwärmt, bildet sich ein kleiner Wasserbeschlag und oberhalb der Krystalle er-

scheint ein violetter Dampf, der sich als krystallinisches Sublimat ansetzt und aus unveränderter Säure besteht. Weiter erhitzt schmilzt sie theilweise, zersetzt sich und bedeckt das Rohr mit glänzendem Kohlenspiegel. Der grössere Theil der Kohle bleibt am Boden des Gefässes in der Form der Krystalle zurück. Die Säure ist also theilweise flüchtig und dürfte sich in einem Gasstrom sublimiren lassen.

Säuren, wie Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure scheinen auf die Bihydrocarboxylsäure ohne alle Einwirkung zu sein. — Durch reducirende Körper wird sie, wie bereits vorn gezeigt, in Trihydrocarboxylsäure überführt. — Oxydationsmittel, wie Chlor, Salpetersäure, wirken auf sie heftig ein, und es entsteht aus ihr, wie aus der Trihydrocarboxylsäure, die Oxycarboxylsäure genannte ungefärbte und schön krystallisirende Säure.

Zu den Verbrennungen wurden die Säuren im Vacuum getrocknet.

Die aus den erhaltenen Zahlen berechnete procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_5O_5H_4$. Es wurde jedoch schon gesagt, dass die Formel doppelt so gross und durch $C_{10}O_{10}H_8$ auszudrücken sei; diese verlangt in 100 Th.:

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	120	41,66	41,56	41,78	41,14	41,88
H_8	8	2,78	2,97	2,75	2,69	2,99
O_{10}	160	55,56				
	288	100,00				

Salze der Bihydrocarboxylsäure.

So wenig es mir gelungen ist, Salze der [illegible] oxylsäure darzustellen und zu [illegible] gelang es mir, mit den Verbindungen [illegible] säure zum Ziele zu kommen.

Ich versuchte, wie bei jener [illegible] dener Salze, [illegible] liche Weise bei Luftzutritt [illegible] gen bilden, deren Zusammensetzung [illegible] Säure, sondern anderen Säuren [illegible] zersetzen sich also wie jene der [illegible] bald nach ihrem Entstehen und [illegible]

sie setzt sich rasch in krokonsaures Kali um. Mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, wird das Salz rein und stellt ein blaugrün glänzendes Krystallmehl dar. Mit bewaffnetem Auge betrachtet, besteht es aus durchsichtigen, kermesrothen, sechsseitigen, schief rhombischen Prismen, welche das Licht grünblau und violett reflectiren.

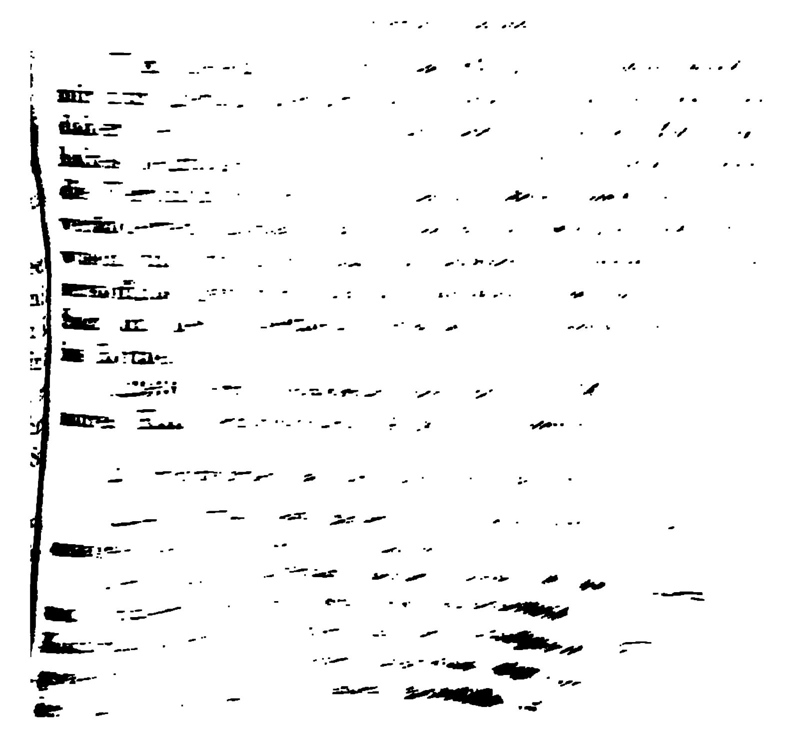
Das Salz löst sich im Wasser weniger leicht auf als die vorigen und giebt ebenfalls eine rothgelbe Flüssigkeit. Diese Lösung lässt sich ohne Zersetzung nicht abdampfen und die Verbindung daher nicht umkrystallisiren. Die Reaction ist neutral. Bei einer gewissen Wassermenge scheidet sich ebenfalls schwerlösliches, kermesrothes Pulver ab, welches die Eigenschaften des später anzuführenden rhodizonsauren Kali hat. Beim Stehen an der Luft zersetzt sich die Lösung gleichfalls unter allmählichem Erblassen. Die Zersetzung geht jedoch viel langsamer vor sich, als bei den früheren zwei Salzen und es vergehen einige Tage, ehe di beginnende Zerlegung sichtbar wird. Die Producte sin dieselben, wie bei den vorstehenden, krokonsaures Ka nebenbei nachweisbare Mengen von oxalsaurem Kali un die braune Substanz. Die zersetzte Lösung reagirt nic mehr neutral, aber auch nicht alkalisch, wie es bei d Zersetzung des schwarzen Salzes der Fall war, sonde wenn auch nur schwach doch deutlich sauer.

Dieses krystallisirte Kalisalz versuchte ich direct der ursprünglichen schwarzen Masse darzustellen und wann es auf dieselbe Weise, wie aus dem schwarzen K salz, nämlich durch Lösung der schwarzen Masse in chendem Wasser und schnelles Abkühlen der filtrirten r gelben Flüssigkeit. Die ausgeschiedenen Krystalle hat dieselben Eigenschaften, wie das obere Salz und beide S gaben bei den Analysen gleiche Werthe.

Das krystallisirte Kalisalz entsteht also aus dem schw zen Salze beim Lösen in Wasser unter Auftreten e alkalischen Reaction.

Ehe mir die Constitution der vorangegangenen S und ihre gegenseitigen Beziehungen bekannt gewor waren, versuchte ich, in der Meinung, dass diese Salze die Verbindungen der muthmasslichen mehrbasischen

hydrocarboxylsäure seien, und nur durch einen verschiedenen Kaliumgehalt sich unterscheiden können, ein [illegible] tes saures Salz darzustellen und versetzte zu diesem Zweck eine alkoholische Lösung der Säure tropfenweise mit [illegible] kalilauge, so dass die Säure [illegible] Es [illegible]



[illegible]

III. Hydrocarboxylsäure.

Diese Säure erhielt ich zufällig bei Gelegenheit der Darstellung der Bihydrocarboxylsäure aus einer schwarzen Masse, welche schon zum Theil verändert war. Die nach der vorn angegebenen Methode gewonnene weingeistige Lösung war in diesem Falle nicht päonien-, sondern kirschroth gefärbt. Beim Verdunsten des Weingeistes krystallisirten zuerst lange dunkelgefärbte Nadeln der Säure und dann erschienen Krystalle von Chlorkalium.

Aus Weingeist umkrystallisirt, stellt die Säure dunkelrothbraune bis schwarzbraune, lange Säulen dar. Unter dem Mikroskp erscheinen sie dunkelgranatroth gefärbt und brechen das Licht schwach grün und violett.

In Alkohol ist die Säure löslich, ihre Lösung ist kirschroth und reagirt sauer. Beim Abdampfen krystallisirt sie unverändert heraus. Durch Wasser wird sie momentan zersetzt. Bringt man auf ein Objectglas einige Krystalle der Säure, in ihre Nähe einen Tropfen Wasser und beobachtet den Vorgang durchs Mikroskop, so sieht man, sobald das Wasser die Krystalle nur berührt, alsogleich eine heftige Bewegung unter ihnen eintreten. Im nächsten Augenblick haben sie Form und Farbe verändert und sich in die holzgelben Prismen der Bihydrocarboxylsäure umgewandelt, d. h. man sieht augenblicklich Krystalle der Bihydrocarboxylsäure anschiessen. Die sie umgebende Flüssigkeit ist ungefärbt. Die Reaction ist so frappant, dass man im ersten Augenblick glauben möchte, die Berührung mit Wasser habe nur eine andere Molekularordnung der Substanz zur Folge gehabt. Wird der Versuch am Filtrum vorgenommen und die daselbst aufgesammelten Krystalle mit wenig Wasser in Berührung gebracht und dann ausgewaschen, so bleiben die schwarzen Krystalle reiner Bihydrocarboxylsäure auf diesen zurück. Das Filtrat ist ungefärbt, reagirt sauer, und beim Verdunsten krystallisiren aus demselben lange, platte, ungefärbte Prismen, welche sich auf den ersten Blick als Rhodizonsäure erkennen lassen, und giebt auch mit Basen die Reactionen der vorhandenen *Rhodizon*säure. Die Hydrocarboxylsäure zerfällt also in

Berührung mit Wasser in Bihydrocarboxylsäure und Rhodizonsäure, welcher Vorgang nur nach folgender Gleichung stattfinden kann:

$$2(C_{10}H_6O_{10}) + 2 . H_2O = C_{10}H_8O_{10} + 2(C_5H_4O_6).$$

Von der Säure hatte ich eine so geringe Menge, dass ich damit nur die Verbrennung vornehmen, auf das Studium ihrer weiteren Eigenschaften aber, namentlich auf die Darstellung der Salze verzichten musste. Nach einem Versuch mit einer geringen Menge Säurelösung und Aetzkaliüberschuss scheint das neutrale Kalisalz roth zu sein.

0,278 Grm. der im Vacuum getrockneten Säure gaben 0,4294 Grm. Kohlensäure und 0,061 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{10}H_6O_{10}$, wie folgt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	120	41,96	42,13
H_6	6	2,10	2,44
O_{10}	160	55,94	—
	286	100,00	

IV. Carboxylsäure.

Die Carboxylsäure kenne ich nicht im freien Zustande sondern nur einige ihrer Salze. Diese bilden sich, wie wir vorn gesehen haben, aus den Verbindungen der Bi- und Trihydrocarboxylsäure durch Oxydation des Wasserstoffs, welcher als Wasser austritt. Die neutralen Salze sind daher wasserstofffrei, und in der Säure können auch nur die vier durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome vorkommen. Die Zusammensetzung der reinen Säure ergiebt sich aus ihren Salzen $= C_{10}H_4O_{10}$. — Ich suchte die Säure aus dem rothen und dem krystallisirten grünen Kalisalz abzuscheiden, und da ich die eigenthümlichen Eigenschaften derselben nicht kannte und sie auch im Voraus nicht bestimmen konnte, so machte ich den Versuch mit den wässrigen Lösungen der genannten Salze, zersetzte sie durch Salzsäure und dampfte ab.

Die Lösung der Kalisalze ist bekanntlich dunkelrothgelb. Durch Zusatz der Säure verschwindet die Farbe der Lösung und sie wird vollkommen farblos. Beim Abdampfen krystallisiren dann lange, ungefärbte, rhombische Prismen heraus, welche jedoch keine Carboxylsäure, sondern

Rhodizonsäure sind. Die Säure lässt sich somit aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze nicht darstellen. Wenn sie von dem Kalium durch eine stärkere Säure abgeschieden wird, nimmt sie sogleich Wasser auf, das Molekül spaltet sich, und es entsteht aus ihr die Rhodizonsäure nach der Gleichung: $Є_{10}H_4Ѳ_{10} + 2 . H_2Ѳ = 2(Є_5H_4Ѳ_6)$.

Ich glaube, die Säure wird sich ohne Schwierigkeit darstellen lassen, wenn statt dem Wasser Alkohol verwendet wird. Ich konnte den Versuch nicht vornehmen, weil mir das Material nicht zu Gebote stand.

V. Rhodizonsäure.

Die Säure entsteht, wie ich soeben gezeigt, aus der Carboxylsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers und gleichzeitiger Spaltung des Moleküls. Sie krystallisirt aus der durch Salzsäure zersetzten Lösung des carboxylsauren Kalis in langen Prismen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist erhält man sie rein.

Sie unterscheidet sich schon im Aeusseren wesentlich von den früher angeführten Carboxylsäuren. Die Krystalle sind durchsichtig und vollkommen ungefärbt, hart und bilden mitunter ½ Zoll oder darüber lange, platte, rhombische Prismen Sie ist im Wasser und Alkohol leicht löslich und die Lösungen sind ungefärbt. Die wässrige Lösung hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich beim Erwärmen gelb zu färben und erlangt in der Kochhitze eine morgenrothe Farbe, wie sie der Lösung des sauren chromsauren Kalis zukommt. Beim Abkühlen verschwindet wieder allmählich diese Färbung und beim endlichen Erkalten erlangt die Lösung ihr farbloses Aussehen wieder. Die Farbenveränderung wiederholt sich mit derselben Lösung, so oft dieselbe erwärmt und wieder abgekühlt wird. Die weingeistige Lösung theilt diese Eigenschaft nur in geringem Grade und wird selbst beim Kochen nur etwas gelb gefärbt.

Die wässrige Lösung reagirt sauer. — Im Vacuum über Schwefelsäure bleibt die Säure unverändert. Durch Trocknen bei 100° C. verliert sie in Folge von Wasserverlust an Gewicht und die Krystalle werden schwarz. Höher erhitzt erweicht sie, bläht sich auf und zersetzt sich unter

ildung einer kleinen Menge gelben, stark sauer reagirenen Sublimats; im Rückstand bleibt poröse Kohle, die am latinblech vollständig verbrennt.

An der Luft wird sie bald verändert und erscheint uerst schmutziggelb, dann braunroth. Die Haut färbt sie, hnlich dem Jod, braun, wie die früheren Säuren. — Sie t ein empfindliches Reagens auf Alkalien, namentlich auf mmoniak. Die Veränderungen, welche die Säure in der uft erleidet, rühren von dem Ammoniak derselben her. ränkt man mit der Lösung feines Filtrirpapier, so erhält an ein sehr empfindliches Reagenspapier auf Ammoniak, elches noch dann die Anwesenheit desselben deutlich anigt, wenn die übrigen, auch empfindlichsten Papiere ohne eaction bleiben. Es wird, je nach der Menge des Ammoaks gelb, mehr oder weniger roth bis dunkelschwarzroth färbt.

Die Verbrennungen der Säure gaben nachstehende [illegible]:

a) Bei 100° C. getrocknete schwarz gewordene Säure.

0,151 Grm. Säure gaben 0,248 Grm. Kohlensäure und 045 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_5H_4O_6$, welche [illegible]

		Berechnet.	Gefunden.
C_5	60	37,50	37,38
H_4	4	2,50	2,56
O_6	96	60,00	—
	160	100,00	

b) Im Vacuum getrocknete Säure.

[illegible] Grm. gaben [illegible] Grm. Kohlensäure und [illegible] Grm. Wasser.

Die Zahlen führen [illegible] zu der Formel [illegible]

		Berechnet.	Gefunden.
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	176	100,00	

Nach den Ergebnissen der [illegible] Säuren durch einen [illegible]

einander. Die ungefärbte enthält 1 Molekül Krystallwasser welches bei 100° C. entweicht. Durch diesen Wasserverlust wird sie schwarz. Ihre Formeln sind also:

$$\left.\begin{matrix}C_5H\Theta_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_5H\Theta_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Ich hatte nicht Material, um zu versuchen, ob bei einer höheren Temperatur noch ein Wasserverlust stattfindet und die Säure vielleicht wieder in Carboxylsäure übergehe.

Die Salze der Rhodizonsäure, namentlich ihre Zusammensetzung, kennen wir grösstentheils aus dem Vorangegangenen. Sie bilden sich aus den carboxylsauren Verbindungen durch Aufnahme der Elemente des Wassers und aus den hydro-, bihydro- und trihydrocarboxylsauren Salzen auf dieselbe Weise unter gleichzeitiger Oxydation des radicalen Wasserstoffes der Säuren und Spaltung des Moleküls. Sie entstehen aus den genannten Salzen auch überall da, wo diese mit Luft und Wasser in Berührung kommen und bilden sich aus der ursprünglichen schwarzen Masse, dem Kaliumcarboxylkalium auf gleiche Weise.

Es ist vorn bei den Kalisalzen erwähnt worden, dass sich bei der Behandlung derselben mit Wasser in der Regel ein schwerlöslicheres kochenillrothes Pulver abscheidet. Dieses ist das Kalisalz der Rhodizonsäure. — Es wird aus der schwarzen Masse ebenfalls durch Behandlung mit Wasser erhalten und stellt jenes rothe Pulver dar, dessen Bildung zuerst von Berzelius und Gmelin beobachtet, von Heller abgeschieden und von Will bei der Untersuchung der rhodizonsauren Salze als Material verwendet wurde. — Mir gelang es nicht, dieses Kalisalz aus der schwarzen Masse in einem für die Analyse geeigneten Zustande abzuscheiden. Abgesehen davon, dass es, wie bei Will's Kalisalz, stets mehr oder weniger mechanisch beigemengte Kohle enthielt, war es niemals eine reine Kaliumverbindung, sondern enthielt immer nachweisbare Mengen von Eisen.

Reines rhodizonsaures Kali dürfte sich daher nur mittelst der Säure oder aus den Kalisalzen der Carboxylsäuren darstellen lassen. Ich hatte zu wenig Material um es be-

reiten zu können. Es zersetzt sich, namentlich in alkalischen Lösungen, ebenfalls in krokonsaures Kali, und nebenbei treten nachweisbare Mengen von oxalsaurem Kali auf.

Die Säure giebt vorzugsweise rothgefärbte Verbindungen. Das Silbersalz scheint nicht so leicht zersetzbar zu sein, wie die Silbersalze der früheren Säuren. Es ist ein dunkelrother Niederschlag, der unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint.

Aus der mir zu Gebote gestandenen Säure bereitete ich ein Bleisalz, indem ich die Lösung mit Ammoniak neutralisirte und mit Bleizucker fällte. Der dunkelrothe Niederschlag wurde ausgewaschen und im leeren Raume getrocknet, wobei er eine blaue Farbe annahm.

I. 0,416 Grm. Salz gaben 0,152 Grm. Bleioxyd und 0,161 Grm. Blei.

II. 0,8115 Grm. Salz gaben 0,251 Grm. Kohlensäure und 0,026 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C_5H_3Pb_5O_8$ und verlangt in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_5	60,0	8,47	8,44
H_3	3,0	0,42	0,36
Pb_5	517,5	73,05	73,01
O_8	128,0	18,06	—
	708,5	100,00	

Darnach wäre das Salz ein basisches und müsste ausgedrückt werden durch:

$$\left.\begin{matrix}C_5HO_2\\Pb_2\end{matrix}\right\}O_3 + 2\left.\begin{matrix}Pb\\H\end{matrix}\right\}O.$$

VI. Oxycarboxylsäure.

Wie bei den Carboxylsäuren bereits erwähnt, entsteht aus denselben durch Behandlung mit Salpetersäure eine ungefärbte schön krystallisirende Säure, welche sich übrigens auch durch Einwirkung anderer Oxydationsmittel, wie Chlor, Brom etc. bildet. — Werden Krystalle von Bihydro- oder Trihydrocarboxylsäure mit Salpetersäure übergossen, so tritt eine heftige Reaction ein, es entwickelt sich unter Aufbrausen Stickoxydgas, die Krystalle verschwinden und

in kurzer Zeit erstarrt die vollkommen ungefärbte saure Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse. War die Salpetersäure verdünnt, so bilden sich erst beim Verdampfen im Vacuum Krystalle. — Behufs der Behandlung mit Chlor wird die Säure in einem Röhrchen mit Wasser übergossen und Chlorgas langsam eingeleitet. Die Säure löst sich nach und nach, ohne dass von den Krystallen aus eine Gasentwickelung stattfände und es entsteht eine ungefärbte Flüssigkeit, aus der beim Abdampfen im Vacuum farblose Krystalle herausfallen. Ein blosses Waschen mit Wasser und Weingeist reicht hin, um die auf die eine oder die andere Weise entstandene Säure vollkommen rein zu erhalten. — Brom wirkt wie das Chlor auf die Säure ein. Werden die Krystalle mit Brom übergossen, so lösen sie sich ebenfalls ohne irgend eine bemerkenswerthe Erscheinung auf. Beim Verdampfen des Brom bilden sich Krystalle, die dem Aeusseren nach von jenen durch Chlor oder Salpetersäure entstandenen nicht zu unterscheiden sind.

Die Oxycarboxylsäure stellt ungefärbte, durchsichtige, harte Krystalle dar, welche mitunter in einer solchen Grösse anschiessen, dass sie mit blossem Auge näher bestimmt werden können. Sie bestehen aus schiefen rhombischen Prismen. — In ammoniakfreier Luft bleibt die Säure unverändert. Durch Trocknen bei 100° C. wird sie zersetzt, erlangt hierbei eine braunrothe Farbe und löst sich dann in Wasser zu einer kirschrothen Flüssigkeit auf, welche beim Verdampfen Krystalle von Bihydrocarboxylsäure giebt. — Durch Erhitzen verknistern die Krystalle, werden dann gelb, braun, verkohlen und verbrennen ohne Rückstand. In einem Sublimirrohr bildet sich zuerst eine bedeutender Wasserbeschlag, die Krystalle verknistern, dann tritt Zersetzung unter Bildung eines kleinen Sublimates ein, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus gelben Krystallen besteht, welche sich gegen Ammoniak wie unveränderte Oxycarboxylsäure verhalten.

Im Alkohol und Aether ist die Säure nicht, im kalten Wasser sehr schwer löslich und die Lösung reagirt desshalb kaum merkbar sauer auf Lakmuspapier. In verdünnter Salpetersäure löst sie sich auf. Beim Behandeln mit

warmem Wasser wird sie gleichfalls wie bei 100° C. zersetzt. Macht man den Versuch in einem Röhrchen und übergiesst darin die Säure mit Wasser und erwärmt vorsichtig, so sieht man von den Krystallen aus einen Strom ungefärbter Gasblasen aufsteigen und die Säure sich in demselben Maasse lösen. Die Lösung ist roth, reagirt sauer und enthält Bihydrocarboxylsäure, welche beim Verdampfen mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften herauskrystallisirt. Die Umsetzung der Oxycarboxylsäure in die Säure, aus welcher sie entstanden ist, geht unter Gasentwicklung vor sich. Ich hatte zu wenig Säure, um das Gas untersuchen zu können, es kann jedoch nach der Vergleichung der Formeln beider Säuren nur Sauerstoff sein.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet. Die mit Salpetersäure bereitete Säure veränderte sich hierbei nicht, dagegen trat bei der mit Chlorgas erzeugten Säure die bemerkenswerthe Erscheinung auf, dass sie im Vacuum nach einiger Zeit eine gelbe Farbe annahm. An der Luft, schon während der kurzen Zeit des Wägens, verschwand schnell die gelbe Färbung und die Säure wurde wieder weiss. Diese Farbenänderung hatte keinen bemerkbaren Einfluss auf das absolute Gewicht der Substanz und doch kann sie nur von Wasserverlust und abermaliger Wasseraufnahme herrühren.

Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich die Formel $C_{10}H_{26}O_{23}$ berechnen. Für die aus der Salpetersäure bereitete (IV.) würde die Formel $C_{10}H_{28}O_{25}$ besser stimmen:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_{10}	120	23,34	23,19	23,44	22,91	23,33
H_{26}	26	5,06	5,01	5,17	5,28	5,55
O_{23}	368	71,60				
	514	100,00				

Die Analysen stammen von Säuren her, welche aus der Bihydrocarboxylsäure bereitet waren. Da die Oxycarboxylsäure, welche aus der Trihydrocarboxylsäure unter gleichen Erscheinungen entsteht, dieselbe Krystallform und überhaupt alle physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den analysirten Säuren gemein hat, so wäre nicht zu zweifeln, dass ihr auch dieselbe Zusammensetzung zukömmt.

Die gefundene Formel ist nur eine empirische; ich kann keine Analysen von Verbindungen anführen, welche sie bestätigen würden. Ihre Umsetzung jedoch in die Bihydrocarboxylsäure, aus der sie durch oxydirende Mittel entsteht und in welche sie beim Erwärmen unter Verlust eines ungefärbten Gases wieder zerfällt, berechtiget zu der Annahme von C_{10} in dem Molekül der Säure, und es ergibt sich ihre Bildung als Folge der Aufnahme von Wasser und Sauerstoff und ihre Zersetzung wieder durch den Verlust derselben Elemente nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8O_{10} + 4O + 9.H_2O = C_{10}H_{26}O_{28}.$$

und

$$C_{10}H_{26}O_{28} - 4O - 9.H_2O = C_{10}H_8O_{10}.$$

Es gelang mir nicht Salze der Oxycarboxylsäure darzustellen. Wie sich die Säure schon beim Erwärmen zersetzt, eben so leicht geht sie bei der Behandlung mit Basen in die Bihydrocarboxylsäure über. Mit Alkalien, welche wegen der Schwerlöslichkeit der Säure hiebei nur benützt werden können, entstehen schwarze Salze: Verbindungen der Bihydrocarboxylsäure mit allen denselben zukommenden Eigenschaften; sie werden nämlich an der Luft schnell roth und setzen sich bald in Krokonate um.

Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, die Basicität der Säure zu bestimmen. Ebenso wenig lässt sich eine Vorstellung über die Art der Anlagerung der zu ihrer Bildung aufgenommenen Atome von Sauerstoff und der Elemente des Wassers machen, um so mehr als ihre leichte Zersetzbarkeit nicht einmal den Versuch einer Bestimmung zulässt, ob das sämmtliche gebundene Wasser oder nur ein Theil davon in der krystallisirten Säure als Krystallwasser vorkomme. Aus der leichten Zersetzbarkeit lässt sich nur schliessen, dass sowohl der Sauerstoff, als die Wasserelemente sehr lose gebunden sein müssen. Würde bei ihrer Zersetzung statt der Bihydrocarboxylsäure die Carboxylsäure resultiren, so könnte man sich vorstellen, dass der aufgenommene Sauerstoff zu dem Wasserstoff der Bihydrocarboxylsäure getreten sei und als Wasserstoffhyperoxyd den Platz des Wasserstoffs ersetzt habe, und das Wasser als Krystallwasser darin vorkomme, wodurch die Constitution der Bihydrocarboxylsäure nur

darin abweiche, dass der radicale Wasserstoff derselben durch Wasserstoffhyperoxyd ersetzt sei und zwar:

$$\left.\begin{matrix}H_2C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 = \text{Bihydrocarboxylsäure.}$$

$$\left.\begin{matrix}(O_4H_2)C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 + 9.H_2O = \text{Oxycarboxylsäure.}$$

VII. Krokonsäure.

Die Krokonsäure ist ein Zersetzungsproduct der Carboxylsäuren und der rhodizonsauren Verbindungen. Sie entsteht einfach durch Spaltung des Moleküls der Carboxylsäure oder durch Austritt der Elemente des Wassers aus der Rhodizonsäure. Die Umwandlung der Verbindungen in Krokonate geht bei Luftzutritt und namentlich im Beisein von Alkalien rasch vor sich. Als Nebenproducte treten in der Regel geringe Mengen von Oxalsäure und einer braunen Substanz auf. Wir werden später sehen, dass sie von einer nebenhergehenden Oxydation der Krokonsäure herrühren.

Gleich im Beginn der Untersuchung über Carboxylsäuren entstand die Frage, ob das nie fehlende Zersetzungsproduct der Carboxylsäure-Verbindungen, die Krokonsäure nämlich, als Anhydrid gedacht, Wasserstoff enthalte oder nicht.

Zur Beantwortung dieser Frage stellte ich mir gleich Anfangs das krokonsaure Silber dar und führe dessen Analyse hier an. — Silbernitrat wurde mit krokonsaurem Kali gefällt. Der entstandene gelbe Niederschlag in kochendem Wasser gelöst und durch Abkühlen krystallisirt erhalten. Es stellte ein ziegelrothes glänzendes Krystallmehl dar, welches unter dem Mikroskope kleine dichroitische Krystalle zeigte, die in der Richtung der Hauptaxe violet, in der Richtung der Nebenaxen aber hyazinthroth erschienen. Sie gehören dem pyramidalen Systeme an (P.[P + ∞]).

I. 0,4763 Grm. im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0,2885 Grm. Silber.

II. 0,6713 Grm. desselben Salzes gaben 0,414 Grm. Kohlensäure und 0,005 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $C_5Ag_2O_5$ und diese verlangt in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_5	60	16,85	16,82
Ag_2	216	60,68	60,57
O_5	80	22,47	
	356	100,00	

Nach der Analyse dieses Silbersalzes ergab sich die Antwort auf die Frage; die Krokonsäure wurde nämlich wasserstofffrei befunden.

Sie muss mit der Carboxylsäure eine gleiche procentische Zusammensetzung haben. Ihr Molekül $= C_5H_2O_5$ ist jedoch halb so gross als jenes der Carboxylsäure $= C_{10}H_4O_{10}$ und die Säuren sind daher polymer.

Nachdem die Krokonsäure gleichsam $\frac{1}{2}$ Mol. der Carboxylsäure ist und 1 Mol. Carboxylsäure sich bei ihrer Umsetzung nur in Krokonsäure umwandelt, sich also in 2 Mol. Krokonsäure spaltet, und somit die erstere auch aus 2 Mol. Krokonsäure bestehend gedacht werden kann, so lag die Frage nahe, ob die eigenthümlichen Verhältnisse, welche die Carboxylsäure so ganz besonders auszeichnen, auch dem Spaltungsproduct der Krokonsäure zukommen oder nicht. Wir haben gezeigt, dass sich die Carboxylsäure hydriren und oxydiren lasse, und dass aus ihr Hydrocarboxylsäure und Oxycarboxylsäure entstehen. Die Frage war also die, ob die Krokonsäure, wie die Carboxylsäure in Hydrokrokonsäure und Oxykrokonsäure umgewandelt werden könne, und ob die Umwandlungsproducte mit jenen der Carboxylsäure analoge Eigenschaften haben. Die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche haben nun die aufgeworfene Frage bestätigt. Die Krokonsäure lässt sich in der That hydrogenisiren und oxydiren; die entstandenen Producte sind Säuren und haben analoge Eigenschaften mit den Hydrocarboxylsäuren und der Oxycarboxylsäure.

VIII. Hydrokrokonsäure.

L. Gmelin machte bei Gelegenheit der Bereitung der Krokonsäure die Beobachtung, dass sich die Säure aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff nicht darstellen lasse.

Er erhielt Flüssigkeiten, die sich an der Luft bräunten, beim Abdampfen Schwefel absetzten und keine Krokonsäure enthielten. Diese Beobachtung Gmelin's schien für meine obige Ansicht über die mögliche Hydrürung der Krokonsäure zu sprechen und ich suchte nun auf diesem Wege der Krokonsäure Wasserstoff einzuverleiben. Der Versuch gelang nicht, doch nur in sofern, als daraus keine reine, sondern eine schwefelhaltige Hydrokrokonsäure resultirte, welche ich später anführen will.

Ich wiederholte den Versuch und liess statt Schwefelwasserstoff Jodwasserstoff einwirken; dieser führte zum günstigen Resultate. Behandelt man krokonsaures Kali mit Jodwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade, so löst sich das Kalisalz auf und kurz darauf sieht man die Reaction durch Ausscheidung von Jod und Bräunung der Flüssigkeit auftreten. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet und der Inhalt der Röhre dunkelbraun gefärbt, gleich einer Jodtinctur. Beim Eröffnen der Röhre entwickelt sich kein Gas. Nach Beendigung des Versuches wurde der Inhalt der Röhre in eine alkoholische Aetzkalilösung gegossen. Es schied sich ein schmutzig rother Niederschlag ab; dieser wurde mit Weingeist gehörig ausgewaschen, dann in der geringsten nöthigen Menge heissen Wassers gelöst und die blutroth gefärbte neutrale Lösung in's Vacuum zur Krystallisation gestellt, worauf in kurzer Zeit dss Kalisalz der hydrirten Krokonsäure herauskrystallisirte. Nur die zuerst erhaltenen Krystalle waren reines hydrokrokonsaures Kali, die späteren Krystallisationen erschienen schon mit krokonsaurem Kali untermengt.

Das Kalisalz krystallisirt in kermesrothen Nadeln, welche das Licht blau und violett reflectiren, sowohl in kaltem, wie in warmem Wasser leicht löslich sind; die Lösung ist vollkommen neutral und hat eine rothgelbe, im concentrirten Zustande blutrothe Farbe. Beim Stehen an der Luft tritt bald Zersetzung ein, die Farbe wird nach und nach blässer und in demselben Maasse krystallisirt krokonsaures Kali heraus. Bei vollkommener Zersetzung nimmt die Salzlauge eine schwach alkalische Reaction und bräunliche Färbung

an. Nebenbei sieht man auch kleine Mengen ungefärbter Krystalle auftreten, welche die Reaction auf Oxalsäure geben. Beim Stehen an der Luft wird also das hydrokrokonsaure Kali zersetzt. Die Producte dieser Zersetzung sind krokonsaures Kali, schwach alkalische Reaction und ein brauner Rückstand. Es treten also unter denselben Erscheinungen dieselben Producte auf, wie bei der Zersetzung der Kaliumverbindungen der Carboxylsäuren. Diess bestätigt das früher Gesagte, nämlich, dass die Oxalsäure kein Spaltungsproduct ist, sondern von einer nebenhergehenden theilweisen Oxydation der Krokonsäure herrührt.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit lässt sich das Kalisalz ohne grossen Verlust nicht umkrystallisiren.

Die besprochene Zersetzung geht im Beisein von Alkalien rascher vor sich. Erwärmt man eine Lösung des Salzes unter Zusatz von etwas Kalilauge, so verliert sie schnell ihre rothe Farbe, wird gelb und es scheiden sich Krystalle von krokokonsaurem Kali ab. — Vom krokonsauren Kali ist das Salz durch seine rothe Farbe, namentlich die seiner Lösung, welche blutroth erscheint, und seine leichte Löslichkeit in Wasser verschieden.

Durch Zersetzung des Kalisalzes mit einer Säure und Ausziehen mit Aetherweingeist erhält man eine gelbgefärbte Lösung der Hydrokrokonsäure, welche beim Verdunsten auf einem Uhrglas als ein gelbbrauner mit Krystallen durchsetzter klebriger Rückstand zurückbleibt. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und von starksaurer Reaction. Wegen Mangel an Material konnte ich mich mit der Reindarstellung der Säure nicht befassen und auch ihre Eigenschaften nicht studiren. Sie wird voraussichtlich wie das Kalisalz analoge Eigenschaften mit der Bihydrocarboxylsäure haben. Sie repräsentirt ihr halbes Molekül und muss mit ihr polymer sein.

Die Salze der Hydrokrokonsäure sind alle mehr oder weniger roth gefärbt und jene der Alkalien leicht in Wasser löslich. Das Ammoniak- und Natronsalz krystallisiren wie das Kalisalz in kermesrothen Nadeln. Das Silbersalz erscheint als schmutzig rother Niederschlag, der sich schnell

reducirt. Im Beisein von Aetzkali oder auch von Säuren werden die Salze bald in Krokonate zersetzt.

Kalisalz.

Das nach der früheren Angabe krystallisirte Kalisalz wurde bei 100° C. getrocknet ohne dass es eine Veränderung erlitt, höchstens wurden die Krystalle an der Oberfläche etwas matt.

Die Analysen führen zu der Formel: $C_5H_2K_2O_5$. Dieser entspricht in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_5	60,0	27,22	27,02
H_2	2,0	0,91	1,13
K_2	78,4	35,57	25,16
O_5	80,0	36,30	
	220,4	100,00	

Barytsalz.

Das Barytsalz wurde aus der mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerten Lösung des Kalisalzes durch Fällung mit Chlorbaryum erhalten. Es stellt einen schön päonienrothen Niederschlag dar, welcher unter dem Mikroskop aus dunkelrothen nicht näher bestimmbaren Krystallen besteht. In Wasser ist das Salz fast unlöslich, ebenso in Essigsäure; in Salzsäure löst es sich dagegen leicht auf. Die Lösung zersetzt sich kaum merkbar und erst nach längerem Stehen; beim Erhitzen wird sie dagegen schnell zersetzt, wird trübe, und in kurzer Zeit fallen gelbe Krystalle von krokonsaurem Baryt heraus. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° C. getrocknet und bildet dann ein schwarzrothes Pulver.

Die Analysen führten zur Formel: $C_5H_2Ba_2O_5$, welche in 100 Theilen verlangt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_5	60	21,51	21,25
H_2	2	0,72	0,76
Ba_2	137	49,10	48,40
O_5	80	28,67	
	279	100,00	

Bleisalz.

Das Bleisalz ist ebenfalls ein rother Niederschlag und wurde wie die Barytverbindung durch Fällen mit essigsaurem Blei erhalten und bei 100° C. getrocknet. Es reichte nur zur Bleibestimmung hin.

0,3048 Grm. gaben 0,263 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 58,95 Proc. Blei.

Die Formel $C_5H_2Pb_2O_3$ fordert 59,31 p.C. Blei. Darnach wäre das Bleisalz so, wie das Kali- und Barytsalz zusammengesetzt.

Aus der Untersuchung der vorstehenden Salze ergibt sich die Zusammensetzung der Säure = $C_5H_4O_5$. Sie bestätigt die Reaction ihrer Entstehung und die oben ausgesprochene Vermuthung über die Möglichkeit der Hydrürung der Krokonsäure. — Die Säure ist von der Krokonsäure nur durch ein Mol. H_2 verschieden und als eine hydrürte Krokonsäure zu betrachten. Der addirte Wasserstoff muss in der Säure auf gleiche Weise gebunden sein und dieselbe Stellung im Molekül einnehmen, wie in den Hydrocarboxylsäuren; er ist ebenso beweglich und oxydirt sich gleich leicht bei Luftzutritt im Beisein von Kali (wodurch die Säure wieder in Krokonsäure übergeht), wie der radicale Wasserstoff der Hydrocarboxylsäuren; sie ist also gleich den Hydrocarboxylsäuren typisch auszudrücken durch:

$$\left.\begin{matrix} HC_5O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Von der Bihydrocarboxylsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass das Mol. der ersteren Säure doppelt so gross ist und es ist denkbar, dass sich die ihr polymere Bihycarboxylsäure unter Umständen geradezu in Hydrokrokonsäure spalten könne:

$$\left.\begin{matrix} H_2C_{10}O_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 = 2\left(\left.\begin{matrix} HC_5O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2\right),$$

ebenso wie die Carboxylsäure in 2 Mol. Krokonsäure zerfällt. Diese Betrachtung über die Spaltung der Carboxylsäure in Krokonsäure und der Bihydrocarboxylsäure in Hydrokrokonsäure, führt uns auf die Vermuthung der möglichen Existenz einer auch hydrürten Rhodizonsäure. Die Krokonsäure und

die Rhodizonsäure sind beide Spaltungsproducte der Carboxylsäure, nur unter verschiedenen Umständen entstanden. Die Krokonsäure lässt sich, wie wir nachgewiesen, hydrüren, und entspricht dem halben Mol. Bihydrocarboxylsäure. Liessen wir nun die Bihydrocarboxylsäure unter jenen Verhältnissen sich spalten, unter welchen die Carboxylsäure in Rhodizonsäure übergeht, so müsste dann die hydrürte Rhodizonsäure als Spaltungsresultat hervorgehen, und zwar:

Carboxylsäure giebt Krokonsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right) \text{ oder}$$

Carboxylsäure gibt Rhodizonsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2.H_2O = 2\left(\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_2\right).$$

Der Bihydrocarboxylsäure entspricht die Hydrokrokonsäure.

$$\left.\begin{matrix}HC_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 = 2\left(\left.\begin{matrix}HC_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\right)$$

Der Bihydrocarboxylsäure entspricht die Hydrhodizonsäure:

$$\left.\begin{matrix}H_2C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2.H_2O = 2\left(\left.\begin{matrix}HC_5O_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_2\right).$$

Wir hätten dann 3 Reihen von Säuren, und zwar: Carboxyl-, Krokon- und Rhodizonsäuren, welche unter einander und mit der ursprünglichen Kohlenoxydkalium-Verbindung im genetischen Zusammenhange ständen.

Ich kann die Hydrürung der Rhodizonsäure, wie ich es bei der Krokonsäure gethan, durch das Experiment weder nachweisen, noch verneinen, weil mir das Material zu den Versuchen abgeht. Doch kann ich einige Momente anführen, die für die mögliche Existenz der Hydrhodizonsäure sprechen könnten. Aus dem carboxylsauren Kali, welches roth ist, entsteht bei der Behandlung mit Wasser unter Aufnahme der Elemente desselben rhodizonsaures Kali und scheidet sich als ein schwerlösliches kermesrothes Pulver ab. Das bihydrocarboxylsaure Kali = $H_2C_{14}K_4O_{14}$ ist ein schwarzer aus Krystallen bestehender Niederschlag, der durch Oxydation an der Luft Wasserstoff verliert, roth wird

und sich in carboxylsaures Kali = $C_{10}K_4O_{10}$ umwandelt. Versetzt man den schwarzen Niederschlag, ohne ihn an die Luft zu bringen, mit Wasser, so wird er ebenfalls und zwar augenblicklich roth und es scheidet sich bei einer gewissen Wassermenge ebenfalls ein noch schwer löslicheres Salz ab, dessen Farbe auch dunkler als jene des rhodizonsauren Kali's ist. Diese momentane Röthung kann nicht die Folge einer Oxydation sein und muss nur der Einwirkung des Wassers zugeschrieben werden; und es ist daher nach dem Vorhergehenden immerhin möglich, dass in diesem Falle aus dem bihydrocarboxylsauren Kali auf analoge Weise hydrhodizonsaures Kali entstehe, wie aus dem carboxylsauren Kali das rhodizonsaure.

Ich kann hier die Analyse von zwei Säuren anführen, deren Ergebnisse zu der Zusammensetzung dieser hypothetischen Hydrhodizonsäure führen. Ich lege indessen keinen vollen Werth darauf, weil ich mich der Umstände nicht mehr recht zu erinnern weiss, unter welchen ich die Säuren erhalten habe und auch ihre Eigenschaften nicht genau studiren konnte. — Es waren die ersten Säuren, welche ich aus der schwarzen Masse beim Beginn meiner Versuche behufs der Darstellung der damals noch problematischen Rhodizonsäure erhalten habe. Sie waren von verschiedenen Bereitungen genommen und aus Alkohol umkrystallisirt, hatten auch eine schwarze Farbe, waren matt und ihre Krystalle sehr klein, nicht bestimmbar. Ihr Aeusseres ähnelte ganz dem der bei 100° C. getrockneten und schwarz gewordenen Rhodizonsäure.

Den bei der Analyse erhaltenen Zahlen entspricht die Zusammensetzung $C_5H_6O_6$. Für 100 Theile:

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_5	60	37,04	37,25	37,42
H_6	6	3,70	2,82	3,63
O_6	96	59,26		
	162	100,00		

Der Hydrhodizonsäure würde folgende Formel zukommen:

$$\left.\begin{matrix}HC_5HO_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Da nun diese Säuren, indem sie von verschiedenen Bereitungen stammen, nicht leicht als Gemenge angenommen werden können, so muss man der Wahrscheinlichkeit Raum geben, dass sie, wenn man sie nicht etwa als Bihydrocarboxylsäure mit Krystallwasser $= C_{10}H_8O_{10} + 2.H_2O$ ansehen wollte, was eben auch nicht gut angeht, die in der Reihe fehlende Hydhrodizonsäure darstellen.

Wir haben im Vorhergehenden die Hydrürung der Krokonsäure nachgewiesen und jene der Rhodizonsäure wahrscheinlich gemacht. — Durch additionelles Zutreten hat die Krokonsäure ein Mol. H_2 aufgenommen. Unwillkührlich drängt sich hier die Frage auf, ob die Krokonsäure nicht ähnlich, wie die Carboxylsäuren ein zweites und drittes Mol. Wasserstoff aufzunehmen die Fähigkeit besitze. Die Theorie spricht nicht dafür. — Diese Fähigkeit der Krokonsäure Wasserstoff aufzunehmen, ist als eine Eigenschaft der Carboxylsäure zu betrachten, welche auf die zwei halben Mol. ihres Spaltungsproductes mit übergegangen ist. — Nur die Bihydrocarboxylsäure ist in zwei gleiche Theile spaltbar, nämlich in zwei Mol. Hydrokrokonsäure. Die Spaltung der Hydro- und Trihydrocarboxylsäure in zwei gleiche Mol. ist nicht möglich und desshalb die Existenz anderer Hydrokrokonsäuren nicht wahrscheinlich, umsomehr, als die beiden Säuren bei den bekannten Reactionen immer und leicht in die Bihydrocarboxylsäure übergehen.

IX. Hydrothiokrokonsäure.

Die Krokonsäure lässt sich, wie ich Eingangs bei der Hydrokrokonsäure bemerkte, auch durch Schwefelwasserstoff hydrüren. Diese Reaction begleitete jedoch noch ein anderer Process. Es wird nämlich, wie der Versuch zeigt, unter Fällung von Schwefel Wasserstoff aufgenommen, nebenbei aber noch der typische Sauerstoff der Säure durch Schwefel ausgetauscht. — Der Versuch wurde mit dem Bleisalz, der Säure und dem sauren Kalisalz (krokonsaures Kali und Schwefelsäure) vorgenommen. Die Zersetzung des Bleisalzes erfolgt sehr schwer, und man muss einige Tage Schwefelwasserstoff einleiten, bevor nur ein kleiner Theil zersetzt ist.

Ich erhielt bei dem einen und dem andern Versuch nach hinlänglicher Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine von suspendirtem Schwefel milchig getrübte, gelbliche Flüssigkeit. Nach der Verflüchtigung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes und Absetzen des Schwefels wurde filtrirt. Das saure Filtrat war nun rothgelb gefärbt, reagirte nicht auf Schwefel, setzte aber beim Stehen an der Luft immer noch Schwefel ab. Es wurde im Wasserbade abgedampft, wobei sich abermals Schwefel ausschied. Der Abdampfrückstand wurde dann in Wasser gelöst, neuerdings abgedampft und zur Krystallisation hingestellt. Es bildeten sich nun wenige, kleine, gelbgefärbte Krystalle und die Flüssigkeit trocknete endlich zu einer rothgelben gummiartigen Masse ein. Diese, nämlich die aus dem Bleisalz gewonnene, stellte meine Hydrothiokrokonsäure dar, welche ich zu den weiteren Versuchen verwendete.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die Lösungen sind rothgelb und reagiren stark sauer. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, in granatrothen Nadeln krystallisirende Salze, deren wässerige Lösungen dunkelgelbroth und im concentrirten Zustande, ähnlich den hydrokrokonsauren Alkalien, fast blutroth erscheinen. Mit anderen Metallen entstehen rothgefärbte im Wasser theils schwer lösliche, theils ganz unlösliche Verbindungen. Sie besitzen äusserlich viele Aehnlichkeit mit den Salzen der Hydrokrokonsäure und sind eben so leicht wie diese schon durch Umkrystallisiren zersetzbar. Ein Silbersalz ist nicht darstellbar. Es zersetzt sich gleich nach seiner Bildung und wird vom entstandenen Schwefelsilber schwarz. Bei der Behandlung mit Aetzalkalien wird den Salzen der Schwefel leicht entzogen und sie setzen sich dabei in Krokonate um. Sie geben keine Reaction auf Schwefel. Erst nach dem Erwärmen mit etwas Aetzkali lässt sich der Schwefel durch Bleisalze oder Nitroprusidnatrium leicht nachweisen.

Da ich wenig Material hatte, so konnte ich nur einige Salze darstellen. Das Ammoniak- und Kalisalz, welche in schönen langen, dunkelgranatrothen, das Licht grün, blau und violet reflectirenden rhombischen Säulen krystallisiren, erhielt ich nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand.

eide Präparate waren theilweise zersetzt und mit krokon-
uren Salzen untermengt.

Mit essigsaurem Bleioxyd entstehen rothe Niederschläge. as zur Analyse verwendete Bleisalz wurde erhalten durch ällung der wässerigen Lösung mit Bleizucker. Es war n in Wasser unlöslicher dunkelrother Niederschlag, welcher i 100° C. getrocknet ein schwarzrothes Pulver gab.

Die Analyse führte zu der Formel $\text{Є}_5H_2Pb_2\text{Ѕ}\Theta_4$, welche rdert:

		Berechnet.	Gefunden.
Є_5	60	16,44	16,54
H_2	2	0,44	0.78
Pb_2	207	56,71	57,30
Ѕ	32	8,77	8,31
Θ_4	64	17,53	
	365	100,00	

Das Bleisalz muss consequent mit der Hydrokro-nsäure, von der sich die Hydrothiokrokonsäure in der ellung der Atome nicht typisch unterscheiden wird, wie lgt geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} H\text{Є}_5\Theta_3 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta \\ \text{Ѕ} \end{matrix}$$

Die Abweichung des braunrothen Bleisalzes von diesem lze wird ersichtlich, wenn man es folgendermassen aus-ückt durch:

$$\text{Є}_{30}H_{14}Pb_{10}\text{Ѕ}_5\Theta_{25} = 4.\left(\left.\begin{matrix} H\text{Є}_5\Theta_3 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \text{Ѕ} \\ \Theta \end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix} H_2\text{Є}_{10}\Theta_6 \\ H_2 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \text{Ѕ} \\ \Theta_3 \end{matrix}$$

er was dasselbe ist:

$$= 5.\left(\left.\begin{matrix} H\text{Є}_5\Theta_3 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \text{Ѕ} \\ \Theta \end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix} H\text{Є}_5\Theta_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2.$$

Die zu dem Bleisalze verwendete Säure hat also be-its theilweise Schwefel verloren und mit dem Bleisalz wäre mit Hydrokrokonsäure in Verbindung. Aehnliche Ver-ltnisse fand ich bei dem Barytsalze.

Barytsalz.

Mit der Säure habe ich zwei Barytverbindungen dar-stellen versucht, eine saure orange gefärbte und eine ne

trale rothe. Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Chlorbaryum versetzt; es entstand ein leicht orangegelber krystallinischer Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt. Nun entstand ein schmutzig dunkelrother Niederschlag.

Die Salze sind im Wasser etwas löslich und zwar das orangegelbe leichter als das rothe. Die kochend heisse Auflösung des rothen Salzes scheidet beim Abdampfen dunkel braunroth gefärbte warzenförmige Krystalle ab. In Salzsäure lösen sich beide Salze leicht auf.

Bestimmungen des Baryts und Schwefels zeigen, dass der orngegelbe Niederschlag wirklich ein saures Salz ist. Das Barytsalz, nach der dem sauren Salze zukommenden Formel $= \text{Ꞓ}_5H_3Ba\text{Ꞩ}\text{Ꝋ}_4$ fordert 30,11 Proc. Baryum. Der Versuch gab 30,11, also denselben Procentengehalt.

Die analytischen Resultate des rothen Salzes weisen dagegen auf eine bereits zersetzte Verbindung hin, die in der Formel: $\text{Ꞓ}_{30}H_{15}Ba_9\text{Ꞩ}_4\text{Ꝋ}_{26}$, welche 8,33 Ꞩ und 40,45 Ba verlangt, einen ähnlichen Ausdruck für die Veränderung des Salzes fände, wie das braunrothe Bleisalz. Es ist darnach offenbar, dass sich der Schwefel in Verbindung mit Baryum aus dem Salze getrennt habe. Bedenkt man, wie leicht die hydrothiokrokonsauren Verbindungen an der Luft unter Abscheidung von Schwefel zersetzt werden, dass sie sich ferner ohne Zersetzung nicht umkrystallisiren lassen und ihnen durch Alkalien der Schwefel leicht entzogen werden kann, so wird uns die abweichende Zusammensetzung des Baryt- und des einen Bleisalzes nicht auffallen und bei der Aufstellung der Formel der Hydrothiokrokonsäure nicht beirren. Diese ist $= \text{Ꞓ}_5H_4\text{Ꞩ}\text{Ꝋ}_4$ und muss, da sie alle Eigenschaften der Hydrokrokonsäure im gewissen Maasse theilt, auch typisch, wie diese durch:

$$\left.\begin{matrix} H\text{Ꞓ}_5\text{Ꝋ}_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \text{Ꞩ} \\ \text{Ꝋ} \end{matrix}$$

ausgedrückt werden. Sie unterscheidet sich also von der Hydrokrokonsäure nur dadurch, dass die Hälfte des typischen Sauerstoffes durch ein Aequivalent des Schwefel ersetzt ist.

Aus den Erscheinungen, die sich bei der Bereitung der
läure darbieten, lässt sich der Schluss ziehen, dass ausser
ieser noch eine zweite geschwefelte Hydrokrokonsäure exi-
tire, worin beide typischen O_2 durch Schwefel ersetzt sind.

$$\left.\begin{matrix}HC_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}S_2.$$

Sie muss in der mit Schwefelwasserstoff behandelten
rsprünglichen Flüssigkeit enthalten sein. Es ist oben ge-
agt, dass die Flüssigkeit, wenn sie keine Spur Schwe-
lwasserstoffes mehr enthält und auch ein anderweitig ge-
ister Schwefel darin nicht nachweisbar ist, beim Stehen an
er Luft und Abdampfen doch noch Schwefel absetzt.

Dieser Schwefel musste offenbar mit der Säure in Ver-
indung gewesen sein zu Hydrobithiokrokonsäure, da nach
einem Abscheiden die Flüssigkeit Hydrothiokrokonsäure
ıthielt und das dieser Säure entsprechende Bleisalz gab.

Mir fehlte es an Material, um die Arbeit in dieser Rich-
ıng zu verfolgen und auch noch zu versuchen, Thiokro-
onsäuren darzustellen, für deren Existenz ein Versuch mit
chwefelalkalien sprach.

X. Oxykrokonsäure *).

Da mir die Hydrürung der Krokonsäure gelang und
ermit ihre Analogie mit der Carboxylsäure nach einer
chtung hin nachgewiesen war, so erschien es nunmehr als
ahrscheinlich, dass sich auch eine der Oxycarboxylsäure
tsprechende Oxykrokonsäure werde darstellen lassen, und
ss die Krokonsäure auch in dieser Beziehung die Ueber-
ıstimmung theilen wird. Mich leitete bei den Versuchen,

---

*) Die Entstehung der Oxykrokonsäure aus der Krokonsäure ist
ttlerweile durch Will, Annal. der Chem. und Pharm. CXVIII. 2.
ft, unter dem Namen Leukonsäure bekannt geworden. Ohne an
ı Prioritätsrecht nur im mindesten zn denken, will ich hier blos
merken, dass einige Jahre vor der Publication Will's die Oxykro
nsäure mir und Herrn Prof. Redtenbacher, dem ich die bezüg
hen Mittheilungen von Zeit zu Zeit über diese Arbeit machte, be
nnt war, und ich über die Ergebnisse der Arbeit bereits im Jahr
56 bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in Wien in de
tten Sitzung der Section für Chemie meinen Vortrag [illegible]

wie es auch bei Will's Arbeit der Fall war, die Beobachtung Gmelin's, dass sich eine Lösung von krokonsaurem Kali durch Chlor, und unter Entwicklung von Stickoxydgas durch Salpetersäure vollständig entfärben lasse, und ich stellte mir theils mit Salpetersäure, theils mittelst Einwirkung von Chlorgas das Material zu meinen Versuchen gerade so dar, wie es Will gethan. Meine Beobachtungen stimmen auch mit seinen überein.

Das endliche Resultat war ein dicker ungefärbter Syrup, den ich mittelst wiederholtem Lösen im Wasser und neuerlichem Abdampfen bis auf Spuren von Chlorkalium befreite. Beim Verbrennen am Platinblech blieben auch nur Spuren fixer Bestandtheile zurück. Dieser ungefärbte Syrup stellte nun die gesuchte Oxykrokonsäure dar. Sie ist in Aether und Alkohol unlöslich, dagegen leicht löslich in kaltem und warmem Wasser und ihre Reaction ist stark sauer. Es scheint, dass die Säure in Krystallen nicht darstellbar ist; mir gelang es wenigstens nicht und ich erhielt statt der Krystalle immer nur weisse gummiartig eingetrocknete Massen. Bei 100° C. verändert sich die Säure nicht, höher erhitzt, wird sie anfänglich gelb dann braun, verbrennt und hinterlässt nur Spuren alkalisch reagirenden Rückstandes.

Durch reducirende Mittel, z. B. Zink, Schwefelwasserstoff wird die Säure zersetzt und geht über in Krokonsäure. Bei der Behandlung mit Zinkmetall in der Wärme entsteht eine röthlichgelbe Flüssigkeit, in welcher sich Hydrokrokonsäure neben gebildeten hydrokrokonsaurem Zink befindet. Durch Schwefelwasserstoff wird die ungefärbte Lösung der Oxykrokonsäure unter Fällung von Schwefel ebenfalls gelb und enthält dann Hydrothiokrokonsäure. Beim Neutralisiren derselben mit Ammoniak schiesst das schön krystallisirte granatrothe Ammoniaksalz an. Versetzt man die Oxykrokonsäure mit Schwefelammonium, so löst sich der zuerst entstandene weisse Niederschlag des Ammoniaksalzes derselben zu einer gelben Flüssigkeit, die nach einer Weile zu Krystallen von krokonsaurem Ammoniak erstarrt.

Die Säure verbindet sich mit Basen und giebt weisse oder blassgelb gefärbte Salze (Niederschläge), deren Farbe

viel lichter ist, als jene der Krokonate. Sie sind sehr unbeständig und werden schon beim Erhitzen zersetzt. Namentlich rasch geht diese Zersetzung im Beisein von Aetzkali vor sich. Ihre blassgelbe Farbe verändert sich hierbei in das feuerige Gelb der Krokonate und sie setzen sich in der That in krokonsaure Salze um.

Aus diesem Grunde lässt sich mit Kali nur das von Will untersuchte Kalisalz darstellen, welches sich aus Lösungen der Säure durch Aetzkali oder kohlensaures Kali als weisser Niederschlag abscheidet und unter dem Mikroskop betrachtet, durchwegs aus kleinen Kugeln besteht.

Wird die Lösung der Säure mit Kali vollständig neutralisirt und endlich übersättigt, so zeigt sich der auch von Will beobachtete Farbenwechsel und die Flüssigkeit bleibt zuletzt grüngelb gefärbt. Beim ruhigen Stehen scheidet sich daraus ein schwarzer Niederschlag ab und die überstehende Flüssigkeit hat nun die gelbe Farbe einer Lösung von krokonsaurem Kali angenommen. Beim Abdampfen krystallisirt auch krokonsaures Kali mit allen charakteristischen Eigenschaften heraus. Dieses lässt sich nämlich wieder mit Salpetersäure oder Chlor oxydiren und vollständig entfärben und geht bei neuerlicher Behandlung mit Kali unter denselben Erscheinungen wieder in krokonsaures Kali über.

Der bei der Umsetzung abgeschiedene Niederschlag ist vollkommen schwarz; abfiltrirt und mit Wasser behandelt, wird er roth und giebt endlich ein gelbrothes Filtrat, welches sich gleich einer Lösung von rhodizonsaurem Kali verhält.

In der von dem krokonsauren Kali abgeschiedenen Mutterlauge finden sich noch geringe Mengen von Oxalsäure und eines ungefärbten krystallisirbaren Kalisalzes, welches mit Kalk-, Baryt-, Blei- und Silbersalzen weisse Niederschläge gibt. Das Kalksalz ist in Essigsäure löslich.

Der nebenbei sich abscheidende schwarze Niederschlag, welcher die Eigenschaften des aus der Bihydrocarboxylsäure entstandenen Kalisalzes zeigt, und wofür ich ihn auch halte, bildet eine nur kleine Menge, ebenso die Oxalsäure und das ungefärbte Kalisalz der unbekannten Säure. Sie sind insgesammt Producte eines nebenhergehenden durch den freiwerdenden Sauerstoff eingeleiteten Processes.

Durch Behandlung mit Kali wird also aus der Oxykrokonsäure die Krokonsäure regenerirt unter einer die Reaction begleitenden Erscheinung, welche auf den nahen Zusammenhang dieser Säure mit den Carboxylsäuren hinweisst und zeigt, dass die Zurückführung der Krokonsäure auch in die Muttersubstanz, in eine der Carboxylsäuren möglich ist. — Ist der Process einmal näher studirt, so wird man auf diesem Wege aus der Krokonsäure die Carboxylsäuren vielleicht darstellen können.

Behufs der Ermittlung der Zusammensetzung der Säure versuchte ich, da ich die letztere nicht in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustande bekommen konnte, die Darstellung mehrerer Salze, namentlich das Baryt-, Blei- und Silbersalz. Diese hatte jedoch wegen der leichten Zersetzbarkeit der Salze ihre Schwierigkeiten.

Das Silbersalz zersetzte sich gleich nach seiner Bildung und war dann ein braunrother, aus krokonsaurem Salz und metallischem Silber bestehender Niederschlag. Das Barytsalz entstand durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser oder durch Fällung der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Chlorbaryum. Es war ein gelblich weisser, in verdünnter Salzsäure leicht löslicher Niederschlag. Wurde derselbe mit der Flüssigkeit, aus der er sich abschied, allein oder mit Zusatz von Aetzkali gekocht, so färbte er sich citronengelb, verlor hierbei seine Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, und stellte dann krokonsauren Baryt dar. Ich erhielt auch einigemal Barytsalze, welche sich beim Kochen unter Auftreten einer sauren Reaction zersetzten, ohne dabei gelb zu werden und in krokonsauren Baryt überzugehen. — Auch das Zersetzungsproduct, ein gelatinöser Niederschlag färbte sich beim Erwärmen mit Kalilauge nicht mehr gelb. Ich untersuchte mehrere dieser Niederschläge von verschiedenen Bereitungen und erhielt keinerlei übereinstimmende Resultate, wesshalb ich sie hier auch nicht anführe.

Das unten analysirte Bleisalz wurde durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Bleizucker erhalten. Es war ein blassgelblicher Niederschlag, welcher auch die vorne besprochenen Eigenschaften der

Salze, jedoch nur in geringerem Maasse an sich trug. Es wurde im Vacuum getrocknet und gab bei der Analyse:

		Berechnet.	Gefunden.
C_5	60,0	11,55	11,38
H_5	5,0	0,96	1,16
Pb_3	310,5	59,77	60,14
O_9	144,0	27,72	
	519,5	100,00	

Nach der Analyse dieses Bleisalzes würde der Oxykrokonsäure die Zusammensetzung: $C_5H_8O_9$, wie sie auch Will gefundeen hat, zukommen, und sie würde analog der Oxycarboxylsäure durch Aufnahme von Sauerstoff und der Elemente des Wassers aus der Krokonsäure entstehen:

$$C_5H_2O_5 + O + 3.H_2O = C_5H_8O_9.$$

Da sich jedoch das Bleisalz (wie die übrigen Salze dieser Säure) ohne Zersetzung bei höherer Temperatur nicht behandeln lassen und sich desshalb auch nicht sicherstellen lässt, ob darin nicht ein Theil des Wasserstoffes und Sauerstoffes zu Wasser gebunden vorkomme, so kann auch über die wahre Formel der Oxykrokonsäure eben so wie über jene der Oxycarboxylsäure, vorläufig kein sicheres Urtheil gefällt werden; eben so wenig kann mit Bestimmtheit ausgesprochen werden, dass sie eine dreibasische Säure sei, wofür sie Will ansieht und wofür er auch triftige Belege anführt. In der That würde auch das hier untersuchte Bleisalz für die dreibasische Natur der Säure sprechen. Es ist jedoch immerhin möglich, dass dieselbe eine basische Verbindung ist. Ich machte bei der Zersetzung der Salze der Oxykrokonsäure, namentlich bei Baryt-, Kalk- und Kalisalz die Beobachtung, dass, nach welcher Methode sie auch dargestellt wurden, nach der Zersetzung und Umwandlung derselben in Krokonate die Flüssigkeiten stets eine saure Reaction annehmen, was offenbar bei drei Atomen gebundener alkalischer Base nicht stattfinden könnte; es sollte im Gegentheile eine alkalische Reaction auftreten. Ist jedoch die Säure wirklich dreibasisch, wofür namentlich das Barytsalz Will's spräche, dann müsste, der Analogie zufolge die Oxycarboxylsäure sechsbasisch sein. — Uebrigens hatte ich zu wenig Material, um alle diese Verhältnisse genauer erörtern zu können.

Aus der Untersuchung ergiebt sich vorläufig nur so viel dass aus der Krokonsäure in der That unter gleichen Erscheinungen eine der Oxycarboxylsäure analoge Säure entstehe, dass sich die Säure in ihren chemischen Eigenschaften nur dadurch unterscheide, dass die Oxycarboxylsäure noch viel leichter zersetzbar ist, und die Salze derselben, wegen ihrer allzu schnellen Umwandlung in bihydrocarboxylsaure Salze sich gar nicht darstellen lassen.

Vergleicht man die Zusammensetzung beider Säuren unter einander und nimmt behufs dieses Vergleiches das Mol. der Oxykrokonsäure doppelt so gross = $C_{10}H_{16}O_{18}$ an, so findet man, dass der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen beiden Säuren nur in den Elementen des Wassers bestehe, von denen die Oxycarboxylsäure $5.H_2O$ mehr enthält, als 2 Mol. Oxykrokonsäure.

$$\begin{array}{rl} \text{2 Mol. Oxykrokonsäure} = & C_{10}H_{16}O_{18} \\ + & H_{10}O_{5} \\ \hline \text{gibt 1 Mol. Oxycarboxylsäure} = & C_{10}H_{26}O_{23} \end{array}$$

Die Säuren sind daher nicht polymer, wie zu erwarten stand, und die Oxycarboxylsäure kann desshalb nicht als eine der Carboxylsäure, sondern als eine der mit der Hydrokrokonsäure polymeren Bihydrocarboxylsäure entsprechende Säure betrachtet werden. Diess führt auf den Gedanken, dass sich vielleicht alle Carboxylsäuren in entsprechende Oxycarboxylsäuren möglicherweise überführen lassen dürften und dass dann aus der Hydrokrokonsäure ebenfalls eine ihr zukommende Oxykrokonsäure entstehe, wie aus der Krokonsäure.

Die vorstehende Untersuchung, deren Mangelhaftigkeit ich nicht im mindesten verkenne, wesshalb ich sie auch viele Jahre ruhen liess und in einem derartig unvollkommenen Zustande niemals publiciren wollte, — lehrt uns nichts desto weniger drei Reihen interessanter Säuren kennen, welche sich in einander leicht überführen lassen und die nicht blos unter einander, sondern auch mit der ursprünglichen Kohlenoxydkalium-Verbindung im genetischen Zusammenhange stehen, wie es durch folgendes Schema ersichtlich gemacht wird:

Aus dem Kohlenoxydkalium $= C_{10}K_{10}O_{10} = \left.\begin{matrix}K_2C_{10}O_6\\K_4\end{matrix}\right\}O_4$ gehen hervor:

die Carboxylsäuren	ihnen entsprechende Krokonsäuren		und Rhodizonsäuren.
$\left.\begin{matrix}H_2C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ = Trihydrocarboxylsäure.		$\left.\begin{matrix}HC_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}$ = Hydrothiokrokonsäure.	
$\left.\begin{matrix}H_2C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ = Bihydrocarboxylsäure.	$\left.\begin{matrix}HC_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ = Hydrokrokonsäure.	$\left.\begin{matrix}HC_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ = Hydrobithiokrokonsäure?	$\left.\begin{matrix}HC_5HO_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_2$ = Hydrhodizonsäure.
$\left.\begin{matrix}HC_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ = Hydrocarboxylsäure.			
$\left.\begin{matrix}C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$ = Carboxylsäure.	$\left.\begin{matrix}C_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ = Krokonsäure.	$\left.\begin{matrix}C_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ = Thiokrokonsäure?	$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_2$ = Rhodizonsäure.

In diesem Schema wären noch einzureihen: die Oxycarboxylsäure $= C_{10}H_{26}O_{23}$ und die Oxykrosäure $= C_5H_6O_9$. Zur Versinnlichung ihres Entstehens und Zerfallens durch Aufnahme und Abgabe von H_2O will ich ihnen folgenden Ausdruck geben, ohne jedoch damit den Begriff einer chemischen Formel zu verbinden:

[illegible] $+ 10\,H_2O + O_1 =$ Oxycarboxylsäure. $\left.\begin{matrix}C_5O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 3.H_2O + O =$ Oxykrokonsäure.

XLVII.

Bestimmung des Chlorkalks durch Chamäleon.

Von

Dr. A. Ewert,

Lector der Chemie am polytechnischen Institute zu Gothenburg.

Die folgende Methode, wiewohl im Princip nicht gan neu, hat doch einige Vortheile vor der Graham-Otto' schen, so dass sie vielleicht diese ersetzen kann. Sta Eisenvitriol wende ich das luftbeständige, trockne und leic rein zu erhaltende schwefelsaure Eisenoxydulammoniak a welches Salz von Chlor zu Oxydsalz oxydirt wird, we es in saurer Lösung dem Chlorkalk zugefügt wird. D unoxydirt gebliebenen Theil messe ich mit Chamäleon. i übergehe ich die Abwägung bestimmter Mengen, sowie d lästige Prüfung mit Kaliumeisencyanid, und die Unte suchung geht sehr geschwind von statten.

Soll der Gehalt eines Chlorkalks an bleichendem Chl bestimmt werden, so wäge ich etwa 1 Grm. davon ab und ve theile es in der nöthigen Menge Wasser in einem ziemli geräumigen Kolben. Andererseits wäge ich eine beliebi Menge des Eisensalzes ab (etwa 3 Grm.), jedenfalls so vi dass nach der Mischung der Eisenlösung mit der Chlo kalkflüssigkeit, stets Ueberschuss an Oxydulsalz bleil denn auf die Bestimmung dieses Ueberschusses ist d ganze Methode begründet. Die abgewogene Menge wi in Wasser gelöst unter Zusatz einer hinreichenden Men reiner Schwefelsäure, und die Lösung zu 100 C.C. gebrac Hiervon werden 10 C.C. abpipettirt und damit der Tit der Chamäleonlösung bestimmt. Die übrigen 90 C.C. we den tropfenweise und unter stetem Umschwenken d Kolbens zur Chlorkalkflüssigkeit gesetzt. Das entbunde Chlor oxydirt das Eisendoppelsalz nach dem Verhältni $Cl + 2(FeO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6HO)$, oder 35,46 Gewich heile Chlor oxydiren 392 Gewichtstheile Oxydulsalz

Oxydsalz. Das unoxydirt gebliebene Eisensalz bestimme ich mit Chamäleon von derselben Flasche, deren Titer soeben festgestellt war.

Alsdann ziehe ich von der abgewogenen Menge Eisensalz zuerst die in den 10 C.C. befindliche Menge ab und dann die Menge, die vom Chamäleon angezeigt wurde. Der Rest zeigt natürlich die Menge des Oxydulsalzes an, welche vom bleichenden Chlor des Chlorkalks oxydirt worden ist, worauf der Gehalt des Chlorkalks nach dem obigen Verhältnisse berechnet wird.

Diese Methode theilt mit dem Graham-Otto'schen und mehreren den Uebelstand, dass vielleicht eine geringe Menge Chlor entweichen kann, ohne auf das Oxydulsalz zu wirken, aber die leichte Ausführbarkeit, die nur zwei Wägungen zwischen bestimmten Grenzen beliebiger Mengen Substanz fordert, und die keiner zu diesem Zwecke allein gefertigter titrirter Lösungen fordert, sowie die scharfe Bestimmung mittelst des kurz vorher titrirten Chamäleons, sind Vorzüge, welche sie vor der Graham-Otto'schen hat. Uebrigens kann bei behutsamer Ausführung die entweichende Chlormenge verschwindend klein gemacht werden, und ich habe bei Anwendung von Chamäleonflüssigkeiten verschiedener Concentration stets übereinstimmende Resultate erhalten. Die ganze Untersuchung kann in zwanzig Minuten beendigt sein.

Gothenburg den [illegible] November 1862.

XLVIII.

Verhalten des Quecksilberjodids gegen Schwefelwasserstoff und des Quecksilbersulfids gegen Jodwasserstoff.

Bei Gelegenheit von Reductionsversuchen d[illegible] säure mit Hülfe concentrirter Jodwasserstoffsäure [illegible] Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. II. Supplem.

glückt, durch einen hineingelegten Baum einen willkommenen süssen Trank daraus zu machen, das hat sich freilich noch nicht controliren lassen (T. a. a. O. p. 29 ff.).

Tischendorf sowohl als Graul (dessen Reise II, 254) theilte der Missionär Lieder in Kairo mit, dass in der Nähe von Ain Howarah auf den Hügeln östlich davon eine Quelle von noch grösserer Bitterkeit sei. Ist diess wirklich der Fall, so ist die Concurrenz wohl zulässig, wahrscheinlich stehen aber beide Quellen gemeinsam unter dem Einflusse derselben Oertlichkeit (T. a. a. O. p. 30).

Nach 2 Stunden erreichte Tischendorf das herrliche Wadi Gharandel (gewiss das Elim Israels, T.), in einer weiteren Stunde die reiche Quellenregion dieses Thales, und zwischen Gharandel und dem Sinai Wadi Schech mit seinen Mannatamarisken. Die dort von Herrn Prof. Tischendorf gesammelte Manna stellt einen gelben zähflüssigen Syrup dar. Da Manna von demselben Fundorte seitdem von Berthelot (s. dies. Journ. LXXXV, p. 317) untersucht worden ist, und eine qualitative Untersuchung der mir vorgelegenen Manna mit Berthelot's Angaben übereinstimmende Resultate gab, so beschränke ich mich darauf, auf dessen Angaben zu verweisen.

Bei Untersuchung des Wassers der Howaraquelle erhielt ich folgende Resultate:

Das Wasser hat bei 15° C. das spec. Gew. 1,0058 und schmeckt ziemlich stark bitter; es war geruchlos. Es sei jedoch hierbei nochmals erwähnt, dass Tischendorf das Wasser nach heftigen Regengüssen gesammelt hatte.

Ausser Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Schwefelsäure, Salzsäure, etwas Eisen und Spuren organischer Substanz konnten in der geringen mir zu Gebote stehenden Wassermenge keine anderen Bestandtheile aufgefunden werden.

---

dass sie kein Wasser fanden. — Da kamen sie gen Mara; aber sie konnten das Wasser nicht trinken, denn es war sehr bitter. Daher less man den Ort Mara. 2. Buch Mose, Cap. 15, V. 22—23.

Die quantitative Analyse ergab, dass das Wasser enthält:

	In 1000 Th.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Kalk	0,959	7,365
Magnesia	0,330	2,534
Natron	1,657	12,725
Kali	0,105	0,806
Schwefelsäure	2,149	16,504
Salzsäure	1,867	14,338
Eisen u. organ. Substanz	Spur	Spur
	7,067	57,272

oder:

Schwefelsauren Kalk	2,329	17,886
Schwefelsaures Kali	0,194	1,489
Schwefelsaures Natron	1.224	9,400
Chlornatrium	2,114	16,235
Chlormagnesium	0,784	6,021
	6,645	51,031

L.

Notizen.

1) Ueber die Rolle des Stickstoffs bei der Ernährung der Pflanzen

hat M. Viala Versuche gemacht, aus denen er folgende Schlüsse zieht (*Compt. rend. t. XLIX, p. 172*).

1) Die aus organischen Stoffen gebildeten Dünger haben auf die Vegetation eine ihrer Löslichkeit direct proportionale Wirkung; die Dauer ihrer Wirkung aber ist derselben umgekehrt proportional. Ihre Löslichkeit hängt fast immer ab von der Wirkung des Ammoniaks, [illegible] weder aus dem Dünger durch Zersetzung entsteht, [illegible] ihm in Form von Salzen zugesetzt worden ist, [illegible] endlich welches sie aus dem Vermögen [illegible] [illegible] den der Ackerboden enthält.

2) Die aus organischen Stoffen [illegible] äussern ihre volle Wirkung [illegible] Ernte [illegible] genügende Menge organische [illegible] hinreichend Ammoniak [illegible]

säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd, sowie Aldehyd und Essigsäure entweichen und im Rückstand bleibt eine krystallinische Masse.

Die vortheilhafteste Darstellung des Selensäurehydrats ist die nach Wohlwill's Verfahren (s. dies. Journ. LXXXII, 97). Ausbeute aus 80 Th. Selen 142 Th. Säure. Die durch Abdampfen bis 265° concentrirte Säure hat 2,609 spec. Gew. und enthält 83,21 p.C. wasserfreie Säure; bei 240—260° wiederholt im Vacuo über Schwefelsäure behandelt, concentrirt sie sich bis 2,627 spec. Gew. und enthält 85,46 p.C. $\dddot{Se}$ (die Rechnung für $\dot{H}\dddot{Se}$ verlangt 87,67 p.C. $\dddot{Se}$).

---

3) Chinasäure aus Kaffeebohnen.

Die Beobachtung Stenhouse's, dass der mit Kalkhydrat bereitete Auszug der Kaffeebohnen mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt Chinon liefert, liess vermuthen, dass in den Kaffeebohnen Chinasäure enthalten sei.

In der That haben C. Zwenger und S. Siebert (Ann. d. Chem. u. Pharm. I. Supplembd. p. 77) diese Säure auch aus getrockneten Kaffeebohnen mittelst Kalkmilch dargestellt. Sie fällten den syrupsdicken Extract mit Weingeist, lösten den ausgeschiedenen chinasauren Kalk in Wasser, fällten mit Bleizucker die Gerbsäure, und darnach mit Bleiessig die Chinasäure, und zersetzten das chinasaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff. Das von Neuem dargestellte Kalksalz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und seine Identität mit dem aus Chinarinden und Heidelbeerkraut dargestellten in allen Beziehungen festgesetzt. Auch die aus dem Kalksalz wieder abgeschiedene Säure zeigte sich im Schmelzpunkt (161—162° C.), Polarisationsvermögen, Löslichkeit und Krystallform mit den auf anderen Wegen gewonnenen Chinasäuren vollkommen identisch.

Die Verf. untersuchten Java, brasilianischen und westindischen Kaffee, und fanden in dem Java annähernd 0,3 p.C. Chinasäure (als lufttrockner chinasaurer Kalk gewogen, 24 Grm. aus 10 Zollpfund).

Ausser dem chinasauren Kalk, $\dot{C}aC_{14}H_{11}O_{11} + 10\dot{H}$, ntersuchten die Verf. noch einige andere chinasaure Salze, ie sie mit der aus Heidelbeerkraut und Kaffee dargestellten äure bereiteten. Sie beobachteten, dass die Eigenschaften ller mit den schon bekannten übereinstimmen.

Das chinasaure Zinkoxyd und Silberoxyd krystallisiren asserfrei, das Kupfersalz, $\dot{C}u_2C_{14}H_{10}O_{10} + 4\dot{H}$, in kleinen rünen Krystallen, die sich bei Zusatz von Aether und Veingeist zur Lösung allmählich ausscheiden.

Die hohe Temperatur, welche Chinasäure und ihre Salze ertragen, lässt dieselbe in dem gerösteten Kaffee unzer-tzt und man kann sie bequem und vortheilhafter aus esem darstellen.

Die von Payen aus dem Kaffee gewonnene Chlorogen-ure wird nichts anderes als unreine Chinasäure gewesen in.

Wahrscheinlich enthalten die Pflanzenauszüge von *Li-strum, Hedera, Ulmus, Fraxinus etc.*, von denen Stenhouse igiebt, dass sie Chinon liefern, ebenfalls Chinasäure, und rnach scheint diese Säure im Pflanzenreich sehr verbreitet sein.

---

4) Blei von kupferrother Farbe.

Bei der Elektrolyse einer Lösung salpetersauren Blei-yds beobachtete Wöhler (Ann. der Chem. und Pharm. Supplem. p. 135) die Bildung kupferrother Krystall-ätter, welche sich neben gewöhnlichen Bleiblättern am gativen Pol abschieden. Dieselben, von den letzteren öglichst gut ausgelesen, mit Wasser und Alkohol ge-aschen, behielten an der Luft rothe Farbe und Glanz, urden von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure eben-wenig wie von Alkalien angegriffen, nahmen aber mit isenchlorid übergossen sofort eine bleigraue Farbe an und iesen sich überhaupt in allen Proben als reines Blei aus, enigstens waren sie durch kein Metall verunreinigt. Sie andelten sich mit Wasser befeuchtet schnell in Bleioxyd-

hydrat um, schmolzen in Wasserstoff etwas über 200° und lösten sich in erwärmter Salpetersäure auf.

Ob diese kupferrothen Bleiblätter eine eigenthümliche Allotropie des Bleies oder etwa eine Wasserstoffverbindung desselben seien, ist zweifelhaft; jedenfalls bilden sie nur einen dünnen Ueberzug über den gewöhnlichen Bleiblättern. Aber von einer optischen Erscheinung, etwa dem Roth der Interferenz, kann keine Rede sein, da selbst das dünnste abgelöste rothe Blättchen unter dem Mikroskop völlig undurchsichtig erscheint. An Bleisuperoxyd ist als am negativen Pol abgeschieden ebenfalls nicht zu denken.

Unter welchen Umständen sich dieses rothe Blei bildet, hat der Verf. nicht erforschen können. Es zeigte sich bald, bald blieb es aus, mochte man neutrale oder saure, heisse oder kalte Lösungen der verschiedensten Bleisalze elektrolysiren.

---

5) Cäsium und Rubidium im amerikanischen Lepidolith.

Oscar D. Allen (*Amer. Journ. of sc. nov.* 1862) hat gefunden, dass der Lepidolith von Hebron in Maine, welcher dem von Penig in Sachsen ähnlich ist, und wie dieser mit dem seltenen Amblygonit vorkommt, verhältnissmässig viel von den beiden neuen Alkalien enthält. Das Mineral wurde durch Glühen mit grobgepulvertem Kalk unter Zusatz von Chlorcalcium aufgeschlossen, die Masse mit Wasser ausgelaugt, der Kalk durch Schwefelsäure und der Rest durch kohlensaures Ammoniak entfernt. 10½ Kilogrm. Lepidolith gaben 2169 Grm. Chloride von Natrium, Lithium, Kalium, Rubidium und Cäsium, aus welchen 172 Grm. Cäsium- und Rubidiumplatinchlorid abgeschieden wurden. Diese enthielten 31,19 Grm. Cäsium und 26,08 Grm. Rubidium, entsprechend 0,3 und 0,24 p.C. des Minerals.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1862.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXXXV—LXXXVII.

85, 86, 87

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

...es Eisens durch ...

... 16: ... 59.

...

de Smithso

...y) LXXXVI, 50
...) LXXXVII.
...XXXVI, 156.
...stein) LXXXV. 351.

R.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Berichtigung.

Bd. LXXXV.

p. 336 Z. 14 v. o. statt „Calcium" lies „Chlorcalcium".
„ 338 „ 10 v. u. „ „dass die Salze alle" lies „dass alle Salze".
„ 401 „ 7 v. o. „ „Wirkung" lies „Massenwirkung".
„ — „ 7 v. u. „ „10 C.C. lies „10 C.C. Zuckerlösung".

Bd. LXXXVI.

p. 201 „ 6 u. 7 v. o. fällt ganz weg und an deren Stelle ist zu setzen: „ten uns, dass sobald die Chromsäure in grösserer Menge zugegen, die Erregung des O so gewaltig wird, dass keine Spur indifferenten O in der Flüssigkeit zurück".
„ 201 „ 16 v. o. statt „dass die JH" lies „dass der JH".
„ 205 unter Zeile 14 v. o. kommt noch: „c) als die Berührungszeit länger dauert".
„ 218 Z. 1 v. u. ist zu streichen: „in alkoholischer Lösung".
„ 220 „ 8 „ statt „nachstehenden" lies „entstehenden".
„ 221 Anmerkung Zeile 3 v. u. statt „negativ" lies „ebenso".

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.







